ÜBER DIE

ELEKTROLYSE GESCHMOLZENER BORATE

DIPLOM-INGENIEUR
ARNULF ZSCHILLE-HARTMANN

Ueber die

Elektrolyse geschmolzener Borate.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Arnulf Zschille-Hartmann
aus **Grossenhain** i. Sa.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 22. November 1912.
Tag der Prüfung: 29. November 1912.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1913.

Den Manen meines verehrten Vaters

und

meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofer, der diese Arbeit anregte und immer bereitwillig mit Ratschlägen förderte, ergebenst zu danken.

Ebenso begrüsse ich die Gelegenheit, an dieser Stelle dem Vorstande des Laboratoriums, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen aufrichtig danken zu können.

Inhalts-Angabe:

Einleitung . . . . . Seite 9

Vorversuche . . . . . » 12

Analyse der Schmelzprodukte . . . . . » 19

Die Elektrolyse geschmolzener Borate . . . . » 39

Einleitung.

Die Elektrolyse geschmolzener Substanzen hat in mehreren Zweigen der Chemie zur Gewinnung wertvoller Präparate geführt. Durch sie wurden sowohl neue chemische Körper gefunden, also auch besonders neue, praktische und rentable Darstellungen bekannter Substanzen für die Technik ermöglicht. Ich brauche hier nur an ein paar der wichtigsten, heute in Betrieb befindlicher Verfahren, an die Natrium- und die Calciumdarstellung zu erinnern. In einigen andern Gebieten steht aber noch die Entscheidung über die vorteilhafte Verwendung der Schmelzelektrolyse aus. Die Literatur enthält beispielsweise in Bezug auf die Darstellung des Bors auseinandergehende Ansichten darüber, ob es günstig ist, Bor durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze zu gewinnen.

Im Jahre 1888 hatte Hampe [1]) durch Elektrolyse Bor erhalten. Er elektrolysierte damals geschmolzenen Borax, der sich in einem Tiegel aus Retortenkohle befand und in den ein Platinstab als Anode und ein Gaskohlenstab als Kathode eintauchte. Während der Elektrolyse entwickelte sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode wurde primär Natrium abgeschieden, das sofort sekundär mit dem Schmelzgut reagierte, so daß amorphes Bor gebildet wurde. Um das entstandene Bor zu sammeln und die Kathode vor einem kompakten, isolierenden Ueberzug von Bor zu bewahren, nahm er dieselbe von Zeit zu Zeit aus der Schmelze heraus, nach dem Erkalten schlug er die anhaftende Schlacke ab und elektrolysierte weiter. Das so

[1]) Chem. Zeitg. 1888 XII. 841 W. Hampe Darstellung des amorphen Bors durch Elektrolyse.

gewonnene Bor fand er bis auf etwas beigemengten Kohlenstoff nahezu rein. Unter dem Mikroskop erschien es ihm amorph, nur vereinzelt waren Krystalle zu sehen, deren Natur er nicht ermitteln konnte. Er kündigte an, daß weitere Versuche über diesen Gegenstand angestellt werden würden, doch konnte ich keine Veröffentlichung darüber finden.

Der nächste, der dieses Thema bearbeitete, war Moissan, C. R. 1892, 114 S. 392—97. Er elektrolysierte Borsäureanhydrid, Borate und Gemische beider und fand, daß Borsäureanhydrid ein Nichtleiter ist, daß man es aber leitend machen kann, indem man 20% Natriumborat zugibt. Als er geschmolzenes Natriumborat mit 35 Amp. elektrolysierte, wurde am negativen Pole Natrium abgeschieden, das mit der Platinkathode eine leicht schmelzbare Legierung gab. An der Anode bildete sich nach seinen Angaben Sauerstoff und Wolken von amorphem Bor, das unter den obwaltenden Verhältnissen wieder verbrannte. Am Schluß seiner Arbeit bemerkt er, daß die Elektrolyse borhaltiger Verbindungen für die Bordarstellung keine günstigen Resultate gab.

Moissan empfahl deshalb für die Bordarstellung nicht die Schmelzelektrolyse, sondern die Reduktion von Borsäureanhydrid mit wenig Magnesium. Als er beide gemischt auf Rotglut erhitzte, bei welcher die Einwirkung des Magnesiums begann, resultierte Bor von kastanienbrauner Farbe, welches nach verschiedenen Reinigungen 94—95% Bor, 2—3% Magnesiumborid und etwas unlösliche Substanz enthielt. Dieses kastanienbraune abfärbende Bor, C. R. 114, S. 617—27, das sich durch Druck zusammenballen ließ, konnte er im elektrischen Ofen nicht schmelzen. Es hatte geringe Leitfähigkeit, entzündete sich an der Luft bei 700° und verbrannte mit hellgrüner Lichterscheinung (il fournit de brillantes étincelles). Es reagierte mit Säuren energisch; mit Schwefelsäure gab es bei 250° Schwefeldioxyd-Entwicklung und Schwefelabscheidung, in konzentrierter Salpetersäure wurde es unter Erglühen zu Borsäure oxydiert.

Wasserstoffsäuren wirkten aber weniger stark auf Bor ein, Salzsäure erst bei lebhafter Rotglut.

Die noch empfohlenen Bordarstellungen korrespondieren mit obiger von Moissan und benützen Reduktionsmittel wie Natrium, Kalium, Magnesium oder Aluminium, machen aber von der Elektrolyse keinen Gebrauch.

Die Mitteilungen von Hampe und Moissan, die ja übrigens genauerer Angaben über Versuchsanordnungen, Stromdichten, Temperaturen etc. etc. entbehren, widersprechen sich sowohl in den Ansichten, daß Bor durch Elektrolyse aus geschmolzenem Borax vorteilhaft dargestellt werden kann, als auch in der Beschreibung der Erscheinungen, die während der Versuche auftraten. So hat Hampe z. B. die Abscheidung des Bors am negativen, Moissan am positiven Pole beobachtet. Das Studium dieser Vorgänge wie überhaupt des ganzen Verlaufes, den die Etektrolyse geschmolzener Borate nimmt, war Gegenstand meiner Untersuchungen.

Vorversuche.

Um mich über den Verlauf einer Elektrolyse von geschmolzenem Borax zu orientieren, unternahm ich zuerst einige Vorversuche. Als Gefäß für die Schmelzelektrolyse diente der in der Abhandlung von Muthmann-Hofer-Weiß angegebene Schmelztiegel, dessen Beschreibung in Liebigs Annalen 320, 231—69 enthalten ist. Es ist ein doppelwandiges Kupfergefäß in der Form eines Trichters, zwischen dessen schrägen Wandungen Kühlwasser fließt. Dieses schützt das kupferne Gefäß vor der Einwirkung des Schmelzgutes bei den hohen Temperaturen, in dem sich an den gekühlten Wandungen eine Zone ungeschmolzener Substanz bildet. Die Höhe des Tiegels war 5,0 cm, die obere Weite 4,7 cm, die untere 2,7 cm. Von unten führte ich eine Eisenstabkathode ein, die mit Asbest und Glimmer gedichtet und vom Gefäß isoliert war, während von oben eine Kohlenanode hineinragte. Zwischen beiden Elektroden wurde ein 3,5 cm langes, 3 mm dickes Kohlestäbchen als Widerstandsheizstäbchen eingeklemmt. Gefüllt wurde der Tiegel zu den ersten beiden Schmelzen mit einer Mischung von einem Teil geschmolzenen Borax und zwei Teilen geschmolzener Borsäure, um eine größere Leitfähigkeit zu erhalten, als sie Moissan bei seiner 20% Natriumborat enthaltenden Schmelze hatte. Beide Substanzen waren vor dem Abwägen und Mischen zur Entfernung des Wassers geschmolzen, pulverisiert und in einem Thermostaten bei 180° erneut getrocknet worden.

Nun wurde ein Strom von 45 Amp. eingeschaltet, so daß das Stäbchen in Weißglut versetzt und das Gemisch

von Borsäure und Borax durch die Stromwärme eingeschmolzen wurde. Nachdem das Material vollkommen flüssig war, wurde die Anode etwas gehoben, um das Widerstandsstäbchen entferneu und die Elektrolyse beginnen zu können. Sie verlief sehr unregelmäßig. Die Stromstärke schwankte zwischen 40 und 80 Amp. fortwährend, aus der Schmelze entwichen große Mengen von Gas und sehr häufig fanden kleine Explosionen statt, wobei der glühendflüssige Elektrolyt aus dem Schmelzgefäß herausgespritzt wurde. Die Ursache dieses Verhaltens des Elektrolyten dürfte die mangelhafte Benetzung, welche zwischen der Kohlenanode und dem Elektrolyten stattfand, sowie der Umstand sein, daß die Schmelze noch stark wasserhaltig war. Durch den Strom wurde nämlich aus dem Wasser Sauerstoff und Wasserstoff erzeugt, die sich teilweise unter Explosion vereinigten, wobei Teile der Schmelze herausgeworfen wurden. Ein anderer Uebelstand des Elektrolyten war seine geringe Leitfähigkeit, welche die Anwendung hoher Spannungen erforderte.

Um den Verlauf der Elektrolyse günstiger zu gestalten, wurde nunmehr eine reine Boraxschmelze angewandt und der Zusatz von Borsäure unterlassen. Diese Aenderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten hatte erstens den Vorteil, daß er weniger Wasser enthielt, denn besonders die Borsäure ist schwer wasserfrei zu bekommen. Zweitens wurde seine Leitfähigkeit grösser, so daß bei Anwendung bedeutender Stromstärken keine allzu grosse Spannungen erforderlich wurden. Hohe Stromintensitäten waren wegen des kleinen Aequivalentes des Bors natürlich nötig, damit ich zur Gewinnung einigermaßen nennenswerter Mengen von Bor nicht zu lange elektrolysieren mußte. Um ein Gramm Bor zu erhalten, braucht man schon theoretisch 17 Min. bei einer Stromstärke von 25 Amp. Da ich ferner besonders Gewicht darauf legte, auch den Borax bei der nächsten Elektrolyse möglichst wasserfrei anzuwenden, trocknete ich ihn, nachdem er zuvor geschmolzen und pulverisiert worden war, nicht mehr bloß bei 180°, sondern bei 250°.

Die Apparatur des nächsten Versuches war die gleiche wie bei dem ersten; ebenso geschah das Einschmelzen des Boraxes und das Ingangsetzen der Elektrolyse in der oben beschriebenen Weise. Das Resultat des Versuches war bedeutend besser, so daß ich noch eine größere Anzahl solcher Boraxschmelzelektrolysen ausführte, um die dabei auftretenden Erscheinungen genauer studieren zu können.

Eine Reihe von Beobachtungen, die ich in Nachfolgendem zusammstellen möchte, konnte ich bei diesen Versuchen machen: Am günstigen verlief die Elektrolyse bei einer Badspannung von 25—35 Volt und einer Stromstärke von 25—40 Amp., wobei diese letztere innerhalb dieser angegebenen Grenzen allerdings fortwährend schwankte Sanken die Ausschläge des Ampèremeters unter 25 Amp, so wurde der Elektrolyt zähflüssig und fror schließlich ein, während bei steigender Stromintensität er natürlich dünnflüssiger und somit geeigneter für die Elektrolyse wurde. Das Wachsen der Stromstärken verursachte aber gleichzeitig eine größere Gasentwicklung, so daß die Berührung der Anode durch die Schmelze sich verschlechterte. Es traten zwischen beiden nämlich kleine Lichtbögen auf, die ein sehr starkes Schwanken der Stromstärke hervorriefen. Außerdem bildeten sich an der Kathode entsprechend der hohen Stromstärke, große Mengen Natriums, die teilweise als Kügelchen an die Oberfläche der Schmelze kamen, während bei niederen Stromintensitäten ich dies nicht beobachten konnte. Das Auftreten des überschüssigen Natriums erkläre ich mir derart, dass bei hohen Stromstärken sich die Ausscheidung desselben mit einer grösseren Geschwindigkeit vollzieht, als die Reduktion der Borsäurereste durch Natrium vor sich geht. Diese Beobachtungen zeigen, dass das Steigern der Stromstärke nicht beliebig weit fortgesetzt werden darf. Aus den Versuchen ergab sich als höchst zulässige Stromstärke eine solche von 40 Amp. Waren die Stromstärken zwischen 25 und 40 Amp. einreguliert, so schwankte die Amperemeternadel zwar immer noch, doch liess sich eine Elektrolyse wenigstens durchführen. Während ihres Verlaufes traten

an der Anode kleine, blaue Flämmchen von Kohlenoxydgas auf, welch letzteres beim Verbrennen der Anodenkohle durch den bei der Elektrolyse freiwerdenden Sauerstoff beziehentlich durch die an die glühende Elektrode gelangende Luft entstand. Die Anode wurde auch ziemlich stark angegriffen, denn nach der Elektrolyse war sie an ihrer Spitze verjüngt und ihr Durchmesser um ungefähr einen halben Centimeter, bis 2 cm über das Schmelzniveau, veringert worden.

Eine andere Beobachtung, die ich bei den letzten Elektrolysen machte, ist die, dass die Sauerstoff-Wasserstoff-Entwicklung, welche von noch im Borax zurückgehaltenem Wasser herrührte, bedeutend geringer geworden war. Wenn sich auch ab und zu noch Knallgas bildete, das den Elektrolyten verspritzte, so liess sich doch die Elektrolyse längere Zeit durchführen.

Während $1^1/_2$—2 stündiger Elektrolyse stieg der Widerstand zwischen den beiden Elektroden und die Stromstärke sank entsprechend. Parallel hiermit ging ein allmähliches Erkalten der Schmelze, sodass die Elektrolysen durchschnittlich nach 2 Stunden abgebrochen werden mussten. Es ist klar, dass die Widerstandszunahme nur durch das kathodisch abgeschiedene Bor bewirkt sein kann, welches auch bei allen Versuchen einen isolierenden Ueberzug auf der Kathode bildete.

Die Schmelze stellte nach der Abkühlung eine glasartige, schwarze Masse vor. Soweit sie die Eisenstabkathode berührte, wies diese einen grünlich-schwarzen Ueberzug auf. Letzterer wurde gesammelt und auf Bor geprüft, nachdem er zuvor mit warmen Wasser und verdünnter Salzsäure von den löslichen Substanzen wie z. B. unverändertem Borax vollkommen befreit und in Salpetersäure gelöst worden war. Die Prüfung wurde nach Wells[1]) durch Zusatz von Methylalkohol ausgeführt.

Der Wells'sche Apparat besteht aus einem Reagenzglas, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Knierohr, welches bis auf den Boden des Reagenzglases reicht, durch die andere

[1]) Journal of the american chemical society 1899, 21, 417.

ebenfalls ein gebogenes Rohr, das aber gleich unter dem Stopfen endigt. Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass in das Reagenzrohr 1—2 ccm der salpetersauren Lösung des Rückstandes und 4—6 ccm Methylalkohol eingefüllt wurden. Die Flüssigkeit wurde dann zum Sieden erwärmt und die entstehenden Dämpfe mittels eines durch das lange Knierohr eingeblasenen Luftstromes in eine nicht leuchtende Flamme geblasen. Eine intensiv grüne Flammenfärbung zeigte die Anwesenheit von Borsäuremethylester und somit von Bor an. Es ist also nachgewiesen, dass nach meinen Versuchen ebenso wie nach Hampe die Borabscheidung an der Kathode auftritt.

Ausser direkt an der Oberfläche der Kathode ist Bor auch in den sie umgebenden, schwarzen Massen enthalten. Um aus ihnen Bor zu gewinnen, wurden die möglichst klein zerschlagenen Schmelzen mit heissem Wasser und verdünnter Salzsäure so lange behandelt, bis alle löslichen Bestandteile entfernt waren, und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Methylalkohol übergossen, in dem Wells'schen Apparat keine grüne Flammenfärbung mehr zeigte. Es ist unbedingt nötig, die Probe mit dem festen Auslaugerückstand auszuführen, da mit den Waschwassern infolge der grossen Verdünnung unter Umständen keine Borreaktion mehr auftritt, obgleich der Rückstand noch Borax enthält. Unter dem Mikroskop lassen sich solche noch Borax enthaltende Rückstände sehr leicht an den kleinen Kriställchen von Borax erkennen.

Während die Kathoden, die mit Bor überzogen waren, grünlich schwarz aussahen, hatten die gereinigten Auslaugerückstände schwarzbraune Farbe. Unter dem Mikroskop machten sie nicht den Eindruck eines einheitlichen Körpers. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von 1. elementarem Bor

2. Kohlenstoff
3. geringen Mengen von Eisen
4. Wasser
5. Kieselsäure, letztere wohl herrührend aus den

Kohlenanoden und aus den Analysengefäßen, da die Lösungen der Schmelzen vorerst stark alkalisch waren.

Nach jeder Schmelzelektrolyse war die Kathode hart geworden, wahrscheinlich herrührend von einer geringen Lösung von Bor in der Oberfläche des Eisenstabes, denn beim Schlagen auf dem Amboss sprangen dünne Lamellen ab. Ein Sammeln derselben für die Analyse war leider unmöglich. Nach Abspringen der Lamellen war die Kathode wieder weich und konnte mit der Feile gut bearbeitet werden. Um sie für eine neue Elektrolyse vorzubereiten, wurde sie also auf dem Amboß geschlagen, und durch Feile und Schmirgel geglättet.

Ausser den erwähnten Versuchen wurde auch eine Elektrolyse mit hoher Stromstärke längere Zeit durchgeführt, um die Menge des Bors zu vergrössern. Die Stromstärke, die während dieser $2^1/_2$ Stunden dauernden Elektrolyse wirkte, betrug 50 Amp. und die Badspannung 70 Volt. Dabei war die Eisenkathode teilweise abgeschmolzen, wodurch der ungeschmolzene Teil kranzförmig mit einem Ring umgeben wurde. Dieser hatte einen Stich ins Gelbliche, sah metallisch aus, war sehr hart und brüchig und wies bei der Analyse einen Gehalt von Eisenborid auf. Die Eigenschaften entsprachen also vollkommen den in der Literatur angegebenen.[1])

Bei diesen Vorversuchen konnte ich noch feststellen, dass ein grösserer Borgehalt in den Produkten dadurch sich verriet, dass bei der Oxydation ein hellgrünes, funkenartiges Erglühen auftrat. Es ist gleichgültig, ob man Bor mit Oxydationsmitteln in fester oder flüssiger Form zu sammenbringt, beziehentlich erwärmt. Solche Oxydationsmittel sind: Salpetersäure, hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd, Blei-, Natriumsuperoxyd und Natriumbichromat.

Das Resultat dieser Vorversuche war also folgendes: Wie Hampe hatte auch ich festgestellt, dass durch Elektrolyse von Boraxschmelzen tatsächlich Bor gebildet wird und zwar an und in der Nähe der Kathode, nicht aber an der Anode. Bei Elektrolysen, die ich mit besonders grosser

[1]) C. R. 120 S. 130—132 Moissan. — C. R. 144 S. 1049—50 Guillet.

Stromstärke durchgeführt hatte, fand ich nach dem Erkalten in der Kathodengegend Adern von Natrium, die in das ausgeschiedene Bor eingebettet waren. Das Auftreten dieses metallischen Natriums ist eine Stütze für Hampes Annahme, dass aus dem Borax durch den Strom zuerst Natrium abgeschieden wird, welches den Tetraborsäurerest alsdann reduziert, während der Sauerstoff an der Kohleanode als Kohlenoxyd entweicht. Auf Grund meiner Resultate war ich nicht geneigt, Moissans Ansicht beizupflichten, dass die Schmelzelektrolyse ungeeignet für die Bordarstellung ist.

Da meine bisherigen Elektrolysen eine Anzahl Mängel aufwiesen, unternahm ich in der Folge eine grössere Reihe von Versuchen zur Verbesserung der Bordarstellung, die schliesslich auch gute Resultate erzielten. Ehe ich hier aber ihre Beschreibung folgen lasse, möchte ich die Ausführung der quantitativen Analyse der erhaltenen Schmelzprodukte schildern.

Analyse der Schmelzprodukte.

Die bis jetzt angegebenen Methoden für die Analyse von elementarem Bor haben das gemeinsam, daß das Bor in Form der Borsäure bestimmt wird. Dieser Weg ist der nächstliegende und bis jetzt auch der sicherste. Somit zerfällt eine exakte Boranalyse in folgende zwei Operationen: erstens die quantitative Oxydation des Bors zu Borsäure, zweitens die Bestimmung der erhaltenen Borsäure. Ueber den zweiten Punkt liegen eine grosse Anzahl von Veröffentlichungen vor. Mandelbaum[1]) hat ein Analysenverfahren ausgearbeitet, wonach er ausgezeichnete Werte erhalten hat. Sie haben mich veranlasst, auf seine Methode zurückzugreifen und sie auf Exaktheit und Verwendbarkeit für meine Zwecke zu prüfen. Diese Borsäurebestimmung besteht darin, dass freie Borsäure mit Methylalkohol in Form des Borsäuremethylesters abdestilliert wird. Das Destillat wird in einem bestimmten Volumen titrierter Natronlauge aufgefangen, der Ester durch Erwärmung der Lösung verseift, der Alkohol abdestilliert und die unveränderte Natronlauge unter vorheriger Zugabe von Glyzerin mit Schwefelsäure zurücktitriert. Um Druckveränderung auszugleichen und Siedeverzüge zu vermeiden, wird durch den ganzen Apparat ein indifferenter Luftstrom geleistet.

Die hierzu benötigten Apparate sind in folgender Weise aneinander angeschlossen: Aus einem Gasometer tritt Luft in zwei mit Kalilauge (1 : 3) gefüllte Waschflaschen und in einen Turm, der Natronkalk enthält, so dass sie vollkommen von Kohlensäure befreit ist. Der Luftstrom wird nun in

[1]) R. Mandelbaum, Dissertation Techn.Hochschule München 1907 „Über Calciumborat und über Bestimmung der Borsäure" Zeitschr. für anorganische Chemie 62 S. 364—69. 17. VI. 1909.

einem Erlenmeyer-Kolben A von 500 ccm Inhalt eingeleitet, welcher einen Tropftrichter zum Einfüllen des für die Analyse nötigen Methylalkohols trägt. Der Kolben ist vermittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres mit einem zweiten Kolben B in Verbindung, welcher mit der zu analysierenden Substanz und einer entsprechenden Menge Phosphorsäure beschickt wird. Dieser Kolben hat 150 ccm Inhalt, sein Hals ist 20 cm lang und 3 cm weit und trägt ebenfalls einen Tropftrichter zur Zugabe für Methylalkohol. In den Kolben treten die aus Kolben A mit dem Luftstrom entweichenden Methylalkoholdämpfe ein und gelangen mit Borsäuremetylesterdämpfen durch ein Ableitungsrohr in den Kühler I, in welchem die Dämpfe verdichtet werden. Der Kühler ist weiter an einen Erlenmeyerkolben C von 500 ccm Inhalt angeschlossen, welcher ein abgemessenes Volumen titrierter Natronlauge enthält. Der durch den Kühler abtropfende Borsäureester wird hier verseift. Ist alle Borsäure übergetrieben, so wird dieser Kolben auf 85° erwärmt und der vorhandene Methylalkohol abdestilliert, der sich in Kühler II kondensiert und in die Vorlage D fliesst. Das ganze System muss natürlich vollkommen dicht sein, was vor jeder Analyse zu prüfen ist. Die Lufteinleitungsröhren in die Kolben A und B sind kapillar ausgezogen, damit die Luft nur in Form feiner Bläschen in die Flüssigkeiten eintritt. Nach der Destillation wird Kolben C aus dem System herausgenommen, mit Glyzerin oder Mannit und einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt und dann die überschüssige $\frac{n}{5}$ Natronlauge mit $\frac{n}{5}$ Schwefelsäure zurücktitriert. Ist Entfärbung eingetreten, prüft man nach vorherigem Zusatz von Glyzerin, ob durch einen Tropfen $\frac{n}{5}$ Natronlauge wieder Rotfärbung eintritt. Ist dies nicht der Fall, so war zuvor nicht alle Borsäure in Metaborsäure übergeführt d. h. es war zu wenig Glyzerin zugegeben worden.

Als anzuwendende Mengenverhältnisse gibt Mandelbaum folgendes an: auf 0,7—0,8 gr. Borax 4 ccm 40%ige

Phosphorsäure, für 0,2 gr. Borsäureanhydrid 150—170 ccm absoluten Methylalkohol, die Temperatur der Kolben A und B soll nicht über 80° gesteigert werden, zur Titration der Natronlauge werden 50% Glyzerin zugegeben. Betreffs der genaueren Angaben über diesen Apparat und seiner Behandlung während der Analysen verweise ich auf die oben erwähnte Mandelbaum'sche Dissertation.

Die für die Analyse benötigte Menge von $\frac{n}{5}$ Natronlauge gewann ich durch Einwirkung von Wasserdampf auf metallisches Natrium im Vacuum und Einstellen auf Oxalsäure („pro Analyse von Kahlbaum"). Auf diese so gewonnene Natronlauge wurde die $\frac{n}{5}$ Schwefelsäure eingestellt. Zur Herstellung von absolutem Methylalkohol wurde dem käuflichen absoluten Methylalkohol eine genügende Menge Natrium zugegeben, der Alkohol daraus abdestilliert und das spezifische Gewicht des Destillates bestimmt. Aus einer Probe dieses Destillates wurde nach nochmaliger Zugabe von Natrium der Alkohol ebenfalls abdestilliert und das spezifische Gewicht des Kondensats ermittelt. Waren beide spezifischen Gewichte gleich, so nahm ich an, dass absoluter Methylalkohol vorlag, der dann zur Analyse verwandt wurde.

Das reinste Glyzerin des Handels untersuchte ich auf seine Verwendbarkeit dadurch, dass ich es mit einem Tropfen Phenolphtalein und einen Tropfen $\frac{n}{5}$ Natronlauge versetzte. Trat sofort deutlich Rotfärbung auf, so verwandte ich es zur Analyse. — Die Phosphorsäure war als 45%ige Lösung von der Firma Kahlbaum bezogen worden.

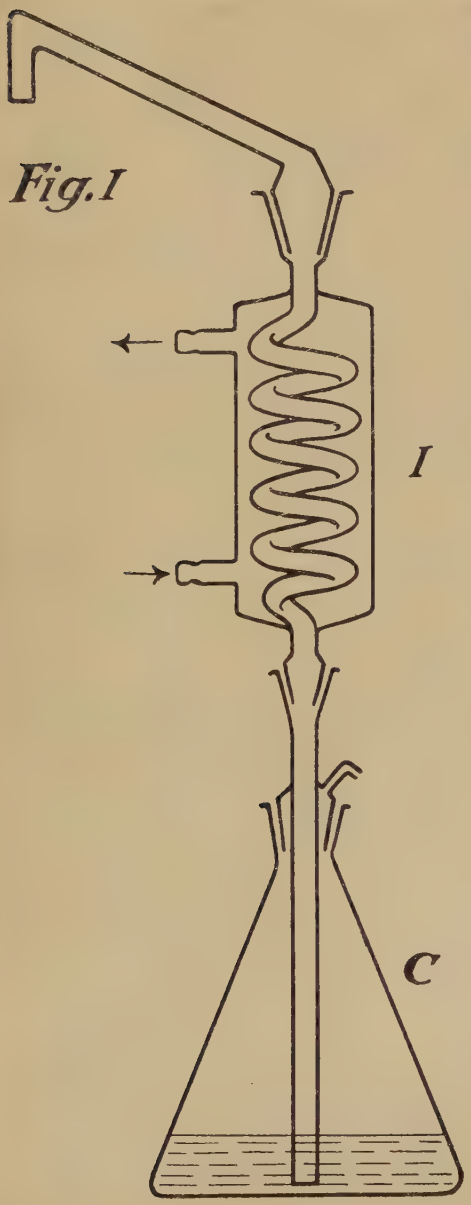
Um die Ausführung der Borsäurebestimmung kennen zu lernen, analysierte ich zuerst chemisch reinen Borax, den ich bei der Firma Kahlbaum mit der Bezeichnung „pro Analyse" gekauft hatte. Die Analysen dieses Boraxes ergaben nun zwar annähernd die gleichen Resultate als die Theorie sie verlangt, aber doch nicht so gut übereinstimmende Werte als Mandelbaum sie erhielt. Es folgen die Daten von vier derartigen Boraxanalysen.

Angewandter Borax	Verbrauchte ccm $\frac{n}{5}$ NaOH	Borgehalt in % gefunden	Borgehalt in % Theorie	Fehler in %	Index d. $\frac{n}{5}$-NaOH
0,6288 gr	36,21	12,55	11,49	+1,06	0,992
0,6158 gr	33,13	11,72	11,49	+0,23	0,992
0,6432 gr	35,42	12,00	11,49	+0,51	0,992
0,6337 gr	34,49	11,87	11,49	+0,38	0,992

Die erhaltenen Werte für das Bor zeigen also immer einen zu grossen Borsäuregehalt an. Die Fehler liegen zwischen +0,23 und +1,06%. Da nun die Bestimmungsmethode acidimetrisch ist, so kann dieses Resultat nur bedeuten, dass das Zuviel von einer Säure herrührt. Für die Untersuchung, welche Säure die Ursache bildet, war mir die Tatsache ein Wegweiser, dass die Destillate sowohl, wie der Rückstand des abdestillierten Methylalkohols, im Kolben *A* gelb gefärbt waren, und aetherischen Geruch zeigten, während der Methylalkohol vor der Distillation diese Eigenschaft nicht hatte. Auch nach seinem Verdampfen in einer Porzellanschale zeigte er keinen Rückstand. Ich vermutete deshalb, dass der Methylalkohol aus den Korken, die zum Dichten des Apparates verwandt worden waren, organische Säuren extrahierte. Diese Vermutung konnte ich experimentell dadurch bestätigen, dass ich die Destillate blinder, d. h. borsäurefreier Analysen zur Trockne eindampfte und den dabei entstehenden braunen, voluminösen Rückstand mit Wasser aufnahm. Diese Lösung zeigte stark saure Reaktion, d. h. der Methylalkohol hatte aus den Korken Substanzen von sauren Eigenschaften extrahiert.

Diese ungünstige Einwirkung des Methylalkohols auf die Korke suchte ich dadurch hintan zu halten, dass ich die Korke während mehrerer Stunden mit Methylalkohol in der Wärme auslaugte und sie dann zur Dichtung der Apparate verwandte. Dieses Verfahren verbesserte die Resultate, doch immerhin noch nicht genügend. Die Fehler schwankten zwischen +0,2 und 0,6% Bor.

Ich sah mich deshalb gezwungen, von der Verwendung der Korke Abstand zu nehmen und verband das aus dem Kolben *B* kommende Rohr mit Kühler I und diesen mit Kolben *C* durch Glasschliffe, welche ich von aussen mit Kollodium verstrich. Als Kühler I verwandte ich von jetzt ab einen aufwärts stehenden, wie Figur I zeigt. Ausserdem wurde der Mandelbaum'sche Apparat noch derart umgeändert, dass zur Verbindung der einzelnen Destillierkolben *A*, *B*, *C* nicht Rohre von 6 mm innerer Weite, sondern von 3, 6 und 9 mm lichten Durchmesser, beginnend bei Kolben *A*, angewandt wurden, sodaß nach dem Ende des Apparates zu die Rohrdurchmesser immer grösser wurden. Diese Massnahme hatte den Zweck, Ueberdrucke in den einzelnen Kolben zu vermeiden. Die Einleitungsrohre in die Kolben zog ich auch nicht mehr kapillar aus, da sich die Kapil-



laren nach meiner Erfahrung zu leicht verstopften. Ferner wurde die Kugel des Rundkolbens *B* derart vergrössert, dass sie 200 ccm fassen konnte. Der Vorteil dieser letzteren Aenderung wird erst aus den späteren Darstellungen ersichtlich sein.

Mit diesem Apparat führte ich drei weitere Boraxanalysen aus. In der Art ihrer Durchführung schloss ich mich eng an Mandelbaums Ratschläge an, so dass ich glaube, hier nicht nochmals eine genaue Beschreibung des Analysenganges geben zu müssen. Mandelbaum gibt denselben auf Seite 14—17 seiner Dissertation an. Die Resultate dieser Boraxanalysen waren folgende:

Angewandter Borax	Verbrauchte ccm $\frac{n}{5}$ NaOH	Borgehalt in % gefunden	Borgehalt in % Theorie	Fehler in %	Index d. $\frac{n}{5}$ NaOH
0,6480 gr	34,59	11,63	11,49	+0,14	0,997
0,6581 gr	34,97	11,58	11,49	+0,09	0,997
0,6902 gr	36,62	11,62	11,49	+0,13	0,997

Die für Bor erhaltenen Werte sind zwar der Theorie nach immer noch zu gross, ihre Fehler sind aber so klein geworden, dass sie wohl innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen. Ich glaubte deshalb annehmen zu müssen, dass die grösseren Fehler meiner früheren Analysen von der Einwirkung des Methylalkohols auf die Korke herrührten. Wieviel Substanz der Methylalkohol aus den Korken extrahiert, hängt natürlich von der Qualität der jeweiligen benützten Korke ab, so dass kein Grund vorliegt, Mandelbaums Resultate zu bezweifeln. Vorteilhaft dürfte es aber sein, die Korke möglichst zu vermeiden, etwa in der von mir angegebenen Weise.

Nachdem mir somit eine exakte Borsäurebestimmung zur Verfügung stand, suchte ich ein quantitatives Oxydationsverfahren von Bor zu Borsäure, das mit der obigen Borsäurebestimmung kombiniert werden konnte. Da diese auf acidimetrischem Wege durchgeführt wird, konnte ich zur

Oxydation des Bors natürlich keine flüchtige Säure verwenden. Andernseits hatte sich herausgestellt, dass mit der im Destillierkolben *B* anwesenden Menge Wassers die Schwierigkeit des quantitativen Abdestillierens der Borsäure wächst. Weiterhin zeigte auch das von mir dargestellte Bor nicht die grosse Neigung zur Oxydation, wie sie Moissan beobachtet hatte. Dieses erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass dem von mir verwendeten Bor Kohlenstoff beigemengt war.

Der erste Versuch der Oxydation wurde ausgeführt, indem ich das aus den ersten Elektrolysen gewonnene Bor, das noch beträchtliche Mengen Kohlenstoff enthielt, in ein Nickelschiffchen brachte und letzteres in einem 50 cm langen Verbrennungsrohre im Sauerstoffstrom auf helle Rotglut erhitzte. Merkwürdigerweise enthielt das entweichende Gas, das durch Bariumhydroxyd geleitet wurde, trotz der Anwesenheit von Kohlenstoff keine Kohlensäure, denn selbst nach zweistündigem Erwärmen auf Rotglut bewirkte es keine Trübung. Nach dem Erkalten sah die Masse im Schiffchen tief schwarz aus und war zusammengesintert. Das Ausbleiben der Kohlensäurereaktion erklärt sich sehr einfach auf folgende Weise: das an der Oberfläche des Pulvers gelegene Bor war noch vor der zur Verbrennung von Kohlenstoff nötigen Temperatur zu Borsäure oxydiert worden, welche geschmolzen war und in dünner Haut das darunter liegende Pulver überzog. So war auch der noch vorhandene Kohlenstoff, der durch Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure deutlich nachgewiesen worden war, vor der Oxydation geschützt. Da ausserdem nur ein kleiner Teil des Bors in Borsäure überging, erwies sich dieses Verfahren als nicht geeignet für die quantitative Oxydation des Bors zu Borsäure.

Nun versuchte ich die Oxydatiou von Bor mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Aetznatron im Schmelzfluss vorzunehmen. Sie schien in der Tat auch quantitativ zu erfolgen, denn das Bor verbrannte unter Erglühen mit hellgrüner Lichterscheinung und die Schmelze erschien voll-

ständig klar. Von der Verwendung dieses Verfahrens für die Analyse nahm ich aber Abstand, da zum Lösen der Schmelze grosse Mengen Wasser und auch Säure benötigt wurden, die die Bestimmung der Borsäure sehr ungünstig beeinflussen.

Abegg gibt in seinem Handbuch an, dass Bor, welches im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt und dann wieder abgekühlt wird, an der Luft sich sofort zu Borsäure oxydiert. Dabei soll durch das Erhitzen eine äusserliche Veränderung des Bors nicht beobachtet werden können, doch vermutet er als Ursache für die leichte Oxydierbarkeit nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom die Bildung von Borwasserstoff. Dieses Verfahren erschien mir besonders günstig für meine Zwecke, da weder Wasser noch Säure dazu gebraucht würden. Ich prüfte deshalb diese Angaben, erwärmte das Bor im Wasserstoffstrom auf 200° und leitete nach dem Abkühlen Sauerstoff darüber. Leider konnte ich keine Oxydation des Bors feststellen, auchnicht als ich den Versuch wiederholte, und nach Vorschrift Luft über das Bor schickte.

Bei weiteren Versuchen benützte ich als Oxydationsmittel eine Lösung von Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure, welche sowohl das Bor, wie auch den anwesenden Kohlenstoff oxydierte. Eine von meinem Material auf diese Weise hergestellte Lösung gab mit dem Wells-schen Apparat starke grüne Flammenfärbung. Ich konnte auch feststellen, dass die Oxydation des Bors zu Borsäure quantitativ verlief, denn als der noch verbliebene unlösliche Rückstand von neuem mit Chromschwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure behandelt wurde, liess sich im Wells'schen Apparat keine Borsäurereaktion mehr erhalten. Der Rückstand war also nur noch Kohlepulver. Hieraus folgt übrigens auch, dass das Bor leichter oxydierbar ist als Kohlenstoff, was sich aus der Literatur ergibt.

Da nach dieser Erfahrung eine Analyse unter Verwendung des Gemisches von Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure möglich erschien, unternahm ich weitere Versuche, um die günstigsten Bedingungen für diesen Zweck

fest zu stellen. Es musste bei der Oxydation selbstverständlich ein Ueberschuss des Oxydationsmittels angewandt werden. Da aber durch diesen Ueberschuss der Metylalkohol, welcher zur Verflüchtigung der Borsäure nötg ist, zu Formaldehyd, Ameisensäure beziehentlich Kohlensäure oxydiert werden würde, musste nach vollzogener Oxydation die überschüssige Chrom-Schwefelsäure wieder zerstört werden. Ich stellte deshalb vorerst Versuche an, wie viel einer 10%igen Lösung von Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure sicher genügen, um ungefähr 0,1 gr. Bor zu oxydieren. Diese Menge wurde deshalb gewählt, damit bei der Analyse ähnliche Verhältnisse vorlagen, wie bei den früheren Borsäurebestimmungen. Die Versuche ergaben, dass ca. 50 ccm Chrom-Schwefelsäure für die Oxydation von 0,1 gr. Bor reichlich genügen. Zur Reduktion der überschüssigen Chrom-Schwefelsäure verwandte ich kristallisiertes Ferrosulfat welches anfangs schnell, doch gegen Ende der Reaktion langsam gelöst wurde.

Die Analyse selbst wurde in folgender Weise ausgeführt: Von einem sehr reinen, hochprozentigen Bor, das aus einer später noch zu beschreibenden Boraxelektrolyse im Platintiegel erhalten worden war, wog ich 0,0936 gr. in den Kolben *E* des Borsäurebestimmungsapparates. Nach allmähliger Zugabe von 50 ccm Chrom-Schwefelsäure erwärmte ich den Kolben vorsichtig, um das Entweichen von Borsäuredämpfen zu vermeiden, was übrigens durch den langen Kolbenhals schon erschwert wurde. Die Oxydation nahm ich während zweier Stunden vor. Dann gab ich zur Reduktion der überschüssigen Chrom-Schwefelsäure krystallisiertes Ferrosulfat zu, bis die letzten Krystalle desselben auch beim Erwärmen nur sehr langsam in Lösung gingen. Die erforderliche Menge des Ferrosulfats war so gross, dass der Inhalt des Kolbens ein dicker Brei wurde. Nun schaltete ich den Kolben in den Borsäurebestimmungsapparat ein, dichtete ab und verfuhr wie bei den letzten drei Boraxanalysen. Zum vollkommenen Ueberdestillieren der Borsäure wurden 180 ccm absoluter Methylalkohol gebraucht. Die

Analyse ergab einen Borgehalt von 65,15% Bor. Eine spätere Analyse, die auf andere Weise ausgeführt wurde, lieferte einen ähnlichen Wert, 63,67% Bor, wodurch die Brauchbarkeit dieses Verfahrens erwiesen sein dürfte. Die Methode hat aber das Unangenehme, dass durch die grosse Menge des erforderlichen, krystallisierten Ferrosulfats der Kolbeninhalt ein Brei wird und dass man kein sicheres Kriterium besitzt, wann die vollkommene Reduktion der überschüssig zugegebenen Chromschwefelsäure durchgeführt ist. Ich sah deshalb davon ab, dieses Verfahren noch weiter auszubauen, sondern suchte nach einer andern Oxydationsmethode. Es gelang mir auch eine elegantere zu finden.

Bei diesem Verfahren wurde Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel angewandt. Es hat den Vorteil, dass ein Ueberschuss desselben leicht zerstört werden kann und dass es ausserdem eine farblose Flüsigkeit ist, in welcher die Reaktionen leicht zu verfolgen sind. Für die Oxydation konnte natürlich das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd nicht in Betracht kommen, da es zu viel Wasser und überdies Säuren enthält, die wegen seiner besseren Haltbarkeit hinzugesetzt werden. Dagegen war das Merk'sche Perhydrol, welches säurefrei ist und 30% Wasserstoffsuperoxyd enthält, ein vortreffliches Mittel. Schon ein qualitativer Versuch zeigte, dass das Perhydrol mein Borpräperat vollständig oxydierte. Es blieb zwar ein schwärzlicher Rückstand übrig, doch ergab derselbe nach Versetzen und Erwärmen mit Chrom-Schwefelsäure keine Borreaktion mehr. Der Rückstand war also nur Kohlepulver, das von der angewandten Kohleelektrode herrührte.

Der Zusatz des Perhydrols konnte nur bei niedrig prozentigem Bor direkt geschehen, mit hochprozentigem reagierte es nämlich so heftig, dass die Flüssigkeit ins Sieden kam und borsäurehaltige Wasserdämpfe weggingen. Dieser Uebelstand lässt sich leicht dadurch beheben, dass man vor Zugabe des Perhydrols das hochprozentige Bor mit einigen Tropfen Wasser anfeuchtet.

Bei der ersten quantitativen Analyse, die ich mit Wasserstoffsuperoxyd ausführte, verwandte ich dasselbe Bor, das ich vorher unter Benützung des Chrom-Schwefelsäuregemisches analysiert hatte. Die Oxydation des Bors geschah folgendermaßen: Ich wog in den Kolben *B* 0,0926 gr. Bor hinein. Nachdem ich es mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet hatte, gab ich 25 ccm Perhydrol zu und kühlte den Hals des Kolbens durch fliessendes Wasser. Am anderen Tage steigerte ich allmählich die Temperatur. Zur vollständigen Kondensation der auftretenden Dämpfe führte ich in den Hals des Kolbens einen Walter'schen Kühler ein, denn die Zerstörung des überschüssig zugegebenen Wasserstoffsuperoxyds bewerkstelligte ich durch ca. halbstündiges Kochen, so dass bei unvollständiger Kondensation der Dämpfe Borsäure hätte entweichen können. Den Walter'schen Kühler durch Kork und Gummistopfen mit dem Kolben *B* zu verbinden, unterliess ich, weil ich jede Möglichkeit für die Bildung saurer Körper durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds aus dem Stopfen ausschliessen wollte. Es war übrigens auch der Zwischenraum zwischen den gekühlten Glaswandungen nicht grösser als einen halben Centimeter. Nach Abkühlung des Kolbens wurden die Dämpfe des Walter'schen Kühlers, an denen durch die Wasserdämpfe vielleicht Borsäure niedergeschlagen sein könnte, mit absolutem Methylalkohol abgewaschen, und zwar so, dass der ablaufende Metylalkohol gleich in den Kolben gelangte. Nun schaltete ich den Kolben *B* in den Borsäurebestimmungsapparat ein. Kolben *C* wurde hierauf mit einer abgemessenen Menge $\frac{n}{5}$ Natronlauge gefüllt und das System auf Dichtheit geprüft. Im Kolben *A* und *B* wurden durch die Tropftrichter insgesamt 200 ccm absoluter Methylalkohol hineingegossen. Dann wurde die Destillation ausgeführt, am Schluss überzeugte ich mich, ob alle Borsäure abdestilliert war. Die Analyse erwies einen Verbrauch von 27,05 ccm $\frac{n}{5}$ Natronlauge, was einem Borgehalte von 63,67% Bor entspricht. Es gibt demnach

dieses Resultat um 1,48% weniger Bor als das vorige an, das ich bei Anwendung von Chromschwefelsäure erhielt. Immerhin gewährte es die Aussicht, dass sich auf dieser Basis bei weiterer Vervollkommnung des Verfahrens eine befriedigende Analysenmethode ausarbeiten liesse.

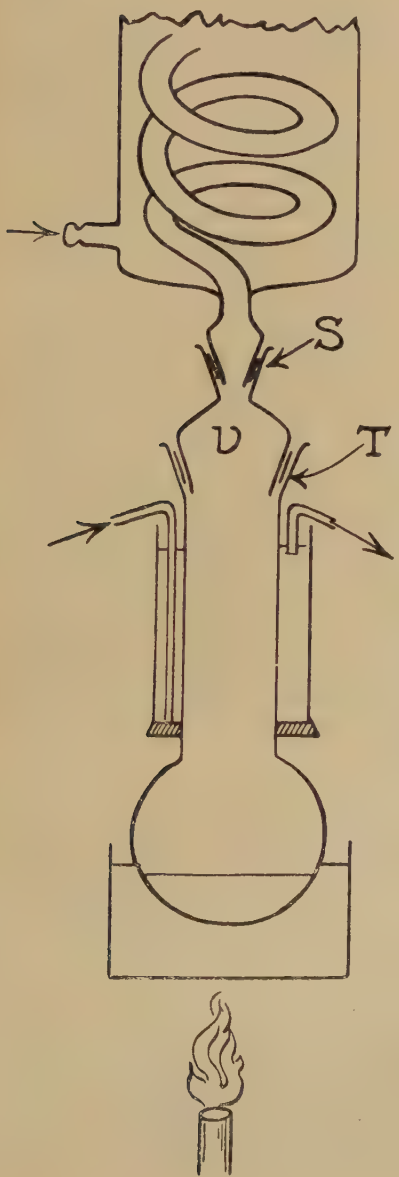
Zu diesem Zwecke analysierte ich zehnmal ein und dasselbe Borpräparat. Unter Angabe der verwandten Reagentien stelle ich in Folgendem die Resultate der Analysen des besseren Ueberblicks wegen in einer Tabelle zusammen und werde daran anschliessend die einzelnen Analysen besprechen.

Analysen No.	Angewandt. Borax in gr	Verbrauchte ccm n/5NaOH	Bor-Gehalt in %	Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch	Angewandte conc. H_2SO_4	Angewandter Methylalkoh.	Art des Alkohols für die Titration	Höchste Temperatur d. Wasserbad. v. Kolben *B*
1.	0,1027	26,11	55,44	zweimaliges Aufkochen	0	300	Glycerin	85°
2.	0,0926	30,70	70,43	5 Min. langes Erwärmen auf 78°	5	180	»	85°
3.	0,0968	15,78	34,71	15 Min. langes Erwärmen auf 92°	5	200	»	90°
4.	0,0949	12,59	28,78	5 Min. langes Erwärmen mit Pt-Mohr auf 85°	10	200	»	90°
5.	0,0893	12,92	31,54	5 Min. langes Erwärmen mit Pt-Mohr auf 77°	10	300	»	90°
6.	0,0977	11,86	26,45	5 Min. langes Erwärmen mit Pt-Mohr auf 90°	10	300	Mannit	130°
7.	0,2043	24,10	25,71	10 Min. langes Erwärmen mit Pt-Mohr auf 85–90°	4	100	»	125—130°
8.	0,1997	22,99	25,08	stufenweises Erwärmen mit Pt-Mohr auf 85—90°	4	130	»	125—130°
9.	0,1689	19,33	24,95	stufenweises Erwärmen mit Pt Mohr auf 85—90°	5	150	»	125—130°
10.	0,1770	20,41	25,13	stufenweises Erwärmen mit Pt Mohr auf 85—90°	5	150	»	125—130°

Bei den Analysen 1—10 wurden gleichmäßig folgende Manipulationen ausgeführt. Die Oxydationen wurden abwechselnd in zwei Kolben *B* von schon beschriebener Gestalt vorgenommen, so dass zwei Oxydationen nebeneinander durchgeführt werden konnten. In jeden Kolben brachte ich das Bor durch Differenzenwägung hinein. Die geringen,

etwa an dem Hals haften gebliebenen Partikelchen von Bor wurden mit dem zugegebenen Perhydrol heruntergespült. Von diesem Reagenz wurde ein bedeutender Ueberschuss der theoretisch notwendigen Menge angewandt. Die Oxydation wurde in allen Fällen einen Tag bei 30°, einen zweiten Tag bei steigender Temperatur durchgeführt. Ich erwärmte dabei so, dass die Kugel jedes Kolbens ein wenig tiefer in das Wasserbad eintauchte, als im Kolben die Oxydationsflüssigkeit stand. Der Hals jedes Kolbens wurde durch Wasser gekühlt. Zu diesem Zweck war über denselben ein weites Glasrohr gesteckt, das bis zum Halsansatz reichte und unten dicht abgeschlossen war. Für Ab- und Zufluss des Kühlwassers wurde in entsprechender Weise durch Glasrohre gesorgt. Da diese Kühlung aber nicht genügte, wenigstens nicht bei hoher Temperatur des Wasserbades, so wurde in den Hals des einen Kolbens in schon beschriebener Weise ein Walter'scher Kühler eingeführt. Bei dem zweiten Kolben dagegen wurde anstatt des Walter'schen Kühlers der

Fig. II



Kühler I des Borsäurebestimmungsapparates, welch ersterer durch Fig. 1 dargestellt ist, mittelst eines Glasverbindungsstückes aufgesetzt wie umstehend Fig. 2 zeigt.

Im letzteren Falle mußten allerdings zur Dichtung an den Stellen *S* und *T* Gummiringe verwendet werden, doch wurden sie, wie die Zeichnung sehen lässt, so angebracht, dass das den Kühler verlassene Kondensat nicht mit ihm in Berührung kam. Hierbei sollten die Kühler vermeiden, dass Borsäuredämpfe entwichen.

Nachdem die Oxydation geschehen war, wurde das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Die Art und Weise wie dies geschah, wird im einzelnen für jede Analyse nachher besprochen. Nun wurden von den erkalteten Kolben die Kühlvorrichtungen entfernt, damit erstere in den Borsäurebestimmungsapparat eingeschaltet werden konnten. Dies geschah entsprechend der verschiedenen Einrichtungen bei beiden Kolben. Von denjenigen, der in Fig. 2 abgebildet ist, wurde der Kühler I abgehoben. Das Glasverbindungsstück V wurde mit absolutem Methylalkohol abgespült, um etwa daran haftende Borsäure in den Kolben *B* hinein zu bringen. Dann wurde V vom Kolben *B* ebenfalls entfernt und letzterer an seinem Platz im Borsäureanalysenapparat eingefügt. Durch den indifferenten Luftstrom dieses Apparates wurde die im Kolben und im Apparat befindliche Kohlensäure verdrängt. Dann wurde der Kühler I, der auf dem Oxydationskolben gesessen hatte, auf den mit $\frac{n}{5}$ Natronlauge gefüllten Kolben *C* gesetzt und an das Verbindungsrohr des Kolbens *B* angeschlossen. Es war daher auch nicht nötig, diesen Kühler mit Methylalkohol auszuspülen. Das ganze System für die Borsäureanalyse wurde jetzt gedichtet und in gewöhnlicher Weise die Bestimmung durchgeführt.

Bei dem anderen Oxydationskolben wurde nach der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds der Walter'sche Kühler herausgehoben und mit Methylalkohohl derart abgespült, dass dieser in dem Kolben zurückfloss. Dann wurde der Kolben in den Borsäurebestimmungsapparat ein-

geschaltet, die Kohlensäure ebenfalls aus ihm vertrieben und in gewohnter Weise der Borsäuregehalt festgestellt.

Die Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds wurde bei den einzelnen Analysen in verschiedener Weise bewerkstelligt. Da mir kein Mittel zum Nachweis der vollständigen Zerstörung desselben zur Verfügung stand, mußte ich das Konstantwerden der Borgehalte, welche die einzelnen Analysen ergaben, als Kriterium betrachten. Es zeigte sich, dass die Werte sich änderten, beziehentlich allmählich abnahmen, je energerischere Mittel ich zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds anwandte.

Bei Analyse I wurde die Flüssigkeit zweimal aufgekocht, da schon beim ersten Mal die Entwicklnng von Sauerstoff aufhörte. Bei Analyse 2 dagegen erwärmte ich fünf Minuten auf 78,1°. Der sich hierbei ergebende Borgehalt war aber bedeutend höher als im ersten Fall; es war daher das Wasserstoffsuperoxyd vor der Destillation der Borsäure mit Methylalkohol nicht vollkommen zerstört, sondern dieser zu Ameisensäure beziehentlich Kohlensäure oxydiert worden, welche ich mit der Borsäure bestimmt hatte. Ich bewerkstelligte daher bei der nächsten Analyse die Zersetung des Wasserstoffsuperoxyds durch 15 Minuten langes Erwärmen der Flüssigkeit auf 92°. Durch dieses Verfahren ergab sich sofort ein bedeutend geringerer Borgehalt. Aber auch hier war nicht alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt worden, denn als ich bei Analyse 4 der Flüssigkeit Platinmohr zugab und noch einige Zeit auf 85° erhitzte, war der gefundene Borgehalt abermals kleiner. Um über die Temperatur, auf die ich bei Anwendung von Platinmohr zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsoperoxyds erwärmen mußte, näheren Aufschluss zu erhalten, erwärmte ich bei den nächsten Analysen in dem einen Fall auf weniger als 85°, nähmlich bis 77°, in dem anderen höher als 85°, nämlich auf 90°. Hierbei stellte sich heraus, dass bei Erhitzung auf 90° ein geringerer Borgehalt gefunden wurde; ein Wert der von allen bisherigen Analysen der niedrigste war. Die Abnahme war schon viel kleiner geworden, so

dass bei entsprechender Durchführung der Zerstörungsmethode mit Platinmohr richtige Werte erwartet werden konnten. Eine vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds liess sich erst dadurch erreichen, dass nach der Zugabe des Platinmohrs allmählich auf immer höhere Temperaturen erhitzt wurde. Es geschah dies in folgenden Etappen: 35—40°, 55—60°, 85—90° und zwar so, dass nach Erreichung der ersten Stufe der Brenner weggenommen wurde, bis sich die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Darauf erwärmte ich von neuem bis zur nächsten Temperaturstufe, liess wieder abkühlen und ging schliesslich auf die höchste. Dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter diesen Bedingungen wirklich vollständig war, beweisen die nun konstant werdenden Borgehalte.

Eine andere Maßnahme, die ich von Analyse 2 ab traf, wurde dadurch verursacht, dass während des Abdestillierens der Borsäure mit Methylalkohol bei Analyse 1 die letzten Teile derselben nur sehr schwer übergingen. Ich gab deshalb von Analyse 2 ab vor dem Uebertreiben der Borsäure ein wenig konzentrierter Schwefelsäure in den Kolben *B*. Dies geschah in der Annahme, dass durch diese die Wirkung des Wassers zurückgedrängt und damit die Destillation beschleunigt wird. Ausserdem erhöhte ich die Temperatur des Wasserbades unter Kolben *B* von 85 auf 90°.

Von Analyse 6 ab veränderte ich das Abdestillieren der Borsäure, um die Menge des benötigten Methylalkohols herabzumindern, derart, dass ich Kolben *B*, ehe ich konzentrierte Schwefelsäure und Methylalkohol hereingab, mit einem auf 125—130° erhitzten Bade von geschmolzenem Calciumchlorid erwärmte. Dadurch wurde die Borsäure mit den Wasserdämpfen zu einem großen Teil schon abdestilliert. Als nur noch wenige ccm im Kolben *B* geblieben waren entfernte ich das Calciumchloridbad, ließ abkühlen und gab dann konzentrierte Schwefelsäure und absoluten Methylalkohol in diesen Kolben, so dass dieser bis höchstens zu drei Viertel angefüllt wurde. In Kolben *A* gab ich ebenfalls Methylalkohl, dessen Volumen stets gemessen

wurde. In gleicher Weise war die Menge, welche zum Abspülen des Walter'schen Kühlers und des erwähnten, gläsernen Verbindungsstückes V benötigt wurde, zuvor bestimmt worden. Die Erwärmung der Kolben nahm ich in Bechergläsern vor, die mit Wasser gefüllt waren. So wurde aus Kolben *A* der Methylalkohol in den Kolben *B* und von dort mit den letzten Anteilen der Borsäure durch Kühler I nach Kolben *C* übergetrieben. Das Wasserbad des Kolbens *A* erwärmte ich dabei auf ca. 80°, während das des Kolbens *B* eine Temperatur von 90° hatte. Durch dieses Verfahren konnte ich die Borsäure viel schneller übertreiben und brauchte auch weniger Methylalkohol.

Von Analyse 6 ab verwandte ich bei der Borsäuretitration nicht mehr Glyzerin, sondern chemisch reinen Mannit von Kahlbaum. Dieser hat den großen Vorteil, daß erstens durch seinen Zusatz keine bedeutende Volumenvergrößerung der Titrierflüssigkeit eintritt und die anzuwendende Menge geringer sein kann als beim Glyzerin. Zweitens ermöglichte dieser Zusatz nach der Ausführung der Titration in einfachster Weise den Nachweis der Borsäure in der titrierten Flüssigkeit, da diese leicht zur Trockne verdampft und nach Zusatz von Säuren in Well'schem Apparat nachgewiesen werden konnte. Die Menge des angewandten Mannits betrug 0,5 gr. pro 10 ccm Flüssigkeit.

Da die Resultate der Analyse 8—10 nur um 0,18% Bor differieren, dürfte die Exaktheit dieser Boranalysenmethode zweifellos bewiesen sein. Von einer zusammenfassenden Beschreibung des ganzen Analysenganges glaube ich absehen zu können; ich möchte nur noch in Folgendem eine schematische Uebersicht über die nötigen Operationen geben.

1. Hineinwägen des Bors in Kolben *B*, ca. 0,2 gr.
2. Anfeuchten desselben mit 2—3 Tropfen Wasser bei hochprozentigem Bor.
3. Zusetzen von 30%igen Merk'schen Perhydrol, ca. 20 ccm.
4. Aufsetzen beziehentlich Einsetzen der Kühler auf Kolben B und in Betriebsetzen derselben.
5. Oxydation: 1. Tag bei 30°
   2. Tag allmähliches Steigern der Temperatur auf 50, 70, 85°.

6. Zersetzen des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr und langsames Erwärmen auf 35—40°, 55—60°, 85—90°.
7. Nach Erkalten Einschalten in den Borsäureanalysenapparat, Kohlensäure aus dem System verdrängen, Kolben *C* mit $\frac{n}{5}$ Natronlauge füllen, Einschalten von Kühler I und Abdichten.
8. Destillation aus Kolben *B*, erwärmt mit dem Calciumchloridbad.
9. Nach Abkühlen Zugabe von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol in Kolben *B*, letzteren auch in Kolben *A* geben.
10. Destillation aus Kolben *A* und *B*, beide erwärmt mit Wasserbädern, *A* bis 80°, *B* bis 90°.
11. Verseifen und Abdestillieren des Methylalkohols aus Kolben *C*.
12. Ausschalten von Kolben *B*, Probe 1. Auf Vollständigkeit des Abdestillierens der Borsäure mit absolutem Methylalkohol.
    2. Auf Vollständigkeit der Oxydation des Bors mit Chromschwefelsäure.
13. Abkühlen und Ausschalten des Kolbens *C*, Zugabe von Mannit 0,5 gr. pro 10 ccm Flüssigkeit.
14. Titration.

Nachdem die Methode für die Borbestimmung ausgearbeitet war, war es nur noch nötig, auch für die neben dem Bor vorhandenen Körper entsprechende analytische Verfahren zu erproben. Hierbei kommen in Betracht Kohlenstoff-, Wasser-, Eisen-, und Kieselsäurebestimmungen. Die Kieselsäure stammt aus den Anoden, bezw. aus den Gefäßen, in welchen das Schmelzgut gelöst wurde.

Die Bestimmung von Kohlenstoff geschah nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Als oxydierende Substanz diente Bleichromat. Das Verbrennungsrohr wurde zuerst mit einer 10 cm langen Schicht pulverisierten und getrockneten Bleichromates angefüllt, daran schloss sich

eine weitere Schichte von 10 cm Länge aus einer Mischung, die aus fein pulverisierten und getrockneten Bleichromat, der abgewogenen Menge Bor und ca. 0,5 gr. geschmolzenem Natriumbichromat bestand. Den Rest des Rohres erfüllte ebenfalls getrocknetes Bleichromat, dieses aber in Stücken, An das Verbrennungsrohr schlossen sich die üblichen Apparate zur Absorption von Kohlensäure und Wasser. Die Gewichtszunahme der Calciumchloridröhre zeigte den Wassergehalt des lufttrockenen Bors an, der sonst auch durch Erhitzen des Bors auf 100° festgestellt werden konnte, diejenige des Kaliapparates die Kohlensäure, die dem im Bor enthaltenen Kohlenstoff entspricht. Auf diese Weise ergab sich bei einem Bor, von dem 0,1725 gr. angewandt worden waren, ein Wassergehalt von 0,0423 gr. = 24,52% und ein Kohlenstoffgehalt von 0,0189 gr. Kohlensäure, entsprechend 2,98% Kohlenstoff. Von einem andern Bor wurden angewandt 0,2775 gr. In diesem fand sich 0,0515 gr = 18,56% Wasser und 0,1553 gr. Kohlensäure, entsprechend 15,26% Kohlenstoff.

Zur Bestimmung von Eisen und Kieselsäure löste ich das Bor in konzentrierter Salpetersäure, welche alles Bor und einen Teil des Kohlenstoffes oxydierte. Die Lösung wurde abgedampft und die Operation nach Zusatz von Salpetersäure einigemale wiederholt. Hierauf nahm ich mit Wasser wieder auf, spülte die Lösung in einen Platintiegel hinein, dessen Inhalt ich wieder zur Trockne abdampfte und bis zur Gewichtskonstanz glühte, wobei der Kohlenstoff verbrannte. Der Tiegel wurde nun gewogen, die Gewichtszunahme gab mir das Gewicht von $Fe_2O_3 + SiO_2$ an. Alsdann goss ich in den Tiegel einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, setzte ihn in einen mit $CaF_2 + H_2SO_4$ (konzentriert) beschickten Bleitopf und rauchte darin die Kieselsäure als SiF_4 ab. Nach gelindem Erwärmen und dreitägigem Stehenlassen wurde der Tiegel herausgenommen, die Schwefelsäure abgeraucht, geglüht, mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, wieder abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Differenz zwischen diesem

Gewicht und dem vorigen gibt den Gehalt an Kieselsäure an, während das Fe_2O_3 sich direkt ergibt. Ich fand so z. B in einem Bor, von dem 0,1000 gr. angewandt worden waren, 0,0026 gr. = 2,61% Kieselsäure und 0,0039 gr. Fe_2O_3 entsprechend 2,63% Eisen.

Die Elektrolyse geschmolzener Borate.

Als hauptsächlichster Uebelstand der Borax-Elektrolyse erschien der Umstand, dass die Stromstärken wenn auch innerhalb gewisser Grenzen doch permament schwankten. Ich führte diese Erscheinung auf eine schlechte Benetzung der Anode durch den geschmolzenen Borax zurück, weil bei dem Stromübergang von der Anode zur Schmelze immer kleine Lichtbögen auftraten. Mein Bestreben ging deshalb dahin, die Benetzung der Anode zu verbessern.

In der Ansicht, dass vielleicht der beträchtliche Temperaturunterschied zwischen Anode und Elektrolyt die Ursache wäre, erwärmte ich vermittels eines Brenners die Anode. Doch bemerkte man keine günstige Einwirkung auf den Verlauf der Elektrolyse. — Nun versuchte ich durch Zuschläge zur Schmelze die Benetzung der Anode zu verbessern. Ich gab nacheinander zu diesem Zwecke auf die Oberfläche des Elektrolyten um die Anode herum verschiedene entwässerte Substanzen wie Soda, Kochsalz, Borsäure; trotzdem traten die Lichtbögen auf und die Ampèremeternadel schwankte fortwährend. Ebenso verbesserte der nächste Versuch, bei welchem ich die Anode durch eine solche von Graphit ersetzte, die Benetzung der Anode nicht. Die Elektrode wurde dafür aber sehr stark angegriffen, denn Lamellen von Graphit blätterten ab, fielen auf den Elelektrolyten und verbrannten dort mit blauer Kohlenoxydflamme. — Eine Eisenstabanode, die ich bei der nächsten Elektrolyse anwandte, erzielte allerdings vollkommene Benetzung, doch entwichen an ihr keine Gase. Das Eisen wurde vielmehr von Borax gelöst und aus diesem durch den Strom wieder abgeschieden. Außerdem stieg die Temperatur während der Elektrolyse so hoch, dass die Anode schließlich schmolz. Beim Zerschlagen der erkalteten Schmelze fanden sich an der Kathode kleine Eisen-

reguli vor, die ausserordentlich hart waren und Bor enthielten, wie sich bei der Untersuchung herausstellte. Es ist bemerkenswert, dass auch unter diesen Umständen eine geringe Borabscheidung und Legierung mit Eisen möglich war.

Bei dem nächsten Versuche, eine gute Benetzung der Anode durch den Elektrolyten zu erzielen, verwendete ich Kohlenanoden, die während sieben bis acht Stunden mit heißer konzentrierter Boraxlösung getränkt und nachher bei 250° getrocknet worden waren. Als ich bei diesen Anoden in gewohnter Weise eine Boraxschmelze elektrolisierte, verminderte sich zwar das Schwanken der Stromstärke, doch blieb es immerhin noch so gross, dass ein gleichmäßiger Verlauf der Elektrolyse nicht stattfand.

Dieses Resultat veranlaßte mich, besondere Anoden, die einen Zusatz von Borax aufwiesen herzustellen. Zu diesem Zwecke rieb ich ein Gemisch von 80% Kohlepulver und 20% entwässerten und pulverisierten Borax mit Zuckersyrup zu einem steifen Brei an und stampfte diesen in ein Eisenrohr ein. Das Eisenrohr, dessen Durchmesser 2,5 cm betrug, war mit Kartonpapier ausgelegt worden, um das Ankleben der Elektrodenmasse an den Wänden des Rohres zu vermeiden. In diesem Rohre wurde die Masse langsam bei 30° vorgetrocknet, dann mit einem Stempel herausgepreßt, wobei sie allerdings zerbrach. Die grösseren Stücke derselben wurden nun in einem Kohlerohr bei niedriger Temperatur getrocknet, dann im Verbrennungsofen und schließlich im Windofen geglüht. Die erhaltenen Elektroden waren sehr porös, leiteten den Strom wie eine gegewöhnliche Kohlenanode und wurden von der Boraxschmelze gut benetzt, aber auch infolge ihrer großen Porosität schnell verbraucht.

Nach diesem Resultat liess sich erwarten, dass ich Anoden gleicher Zusammensetzung aber von größerer Dichte mit Vorteil für meine Versuche verwenden konnte. Ich benützte deshalb zur Herstellung der nächsten Elektroden nicht mehr Zuckersyrup als Bindemittel, sondern dicken Kammerteer; denn ich glaubte, dass der Wassergehalt des

ersteren die große Porosität verursacht hatte. Es wurde so ein Gemisch von 80% Kohle und 20% Borax mit dem Teer zu einen steifen Brei angerührt, und die Masse dann in eine starke Stahlform gebracht, die mit Kartonpapier ausgelegt worden war. Das Ganze wurde nun einem Druck von 350 Atm. ausgesetzt. Der dadurch erhaltene starke Stab war zwar noch weich, behielt aber seine Form, so dass ich ihn gut in ein Kohlenrohr einführen und ganz allmählich während dreier Tage und Nächte trocknen konnte. Dann glühte ich ihn in dem Kohlerohr im Verbrennungsofen und nachher im Kohlepulver eingebettet im Windofen bei hoher Weißglut. Die erhaltenen Elektroden waren gegenüber den vorigen viel dichter und nur etwas poröser als die fabrikmäßig hergestellten Kohleelektroden. Sie erwiesen sich auch sehr geeignet für meine Schmelzelektrolyse, denn die Benetzung war ausezeichnet und die Stromstärke schwankte nur wenig. Nach diesen Verfahren stellte ich noch weitere Elektroden her, die einen Boraxgehalt von 10 und 30% aufwiesen. Ein merklicher Unterschied zwischen dem 10, 20, 30% Berax enthaltenden Elektroden konnte ich nicht konstatieren, so dass ich bei den folgenden Versuchen solche mit 20% Borax verwendete.

Bei der nun zu beschreibenden Elektrolyse benutzte ich wie bei den bisherigen das auf Seite 12 beschriebene, kupferne Schmelzgefäss, in welchem die Elektroden und die Widerstandsheizung in gleicher Weise angeordnet wurden. Als Elektrolyt benutzte ich wieder Borax, der in bekannter Weise durch ein glühendes Widerstandsstäbchen eingeschmolzen wurde. Bei einer Badspannung von 30 Volt ließ sich ein Strom von 33—40 Amp. erhalten. Die Kathodenoberfläche war 5,6 qcm, die Stromdichte demnach ca. 6,5 Amp. pro qcm. Obwohl am positiven Pol keine Lichtbögen mehr auftraten und die Benetzung der Anode nichts mehr zu wünschen übrig liess, nahm die Elektrolyse doch keinen ruhigen Verlauf. Der glühend flüssige Elektrolyt wurde nämlich von Zeit zu Zeit heftig herausgespritzt. Der Grund lag in der grossen Stromdichte an der Kathode. Sie wurde

einerseits durch die kleine Fläche der Kathode, andernseits durch die große Stromstärke, die ich zum Flüssigerhalten und zum Elektrolysieren der Schmelze benötigte, verursacht.

Deshalb strebte ich bei den nächsten Elektrolysen eine möglichst große Kathodenfläche an und verwandte den Strom nicht mehr zum Heizen und zum Elektrolysieren, sondern nur zu letzterem. Das bisher benutzte Schmelzgefäss war in diesem Fall natürlich nicht mehr zu gebrauchen. Andernseits erschien es aber wenig zweckmäßig, äußere Erhitzung anzuwenden, da bei der hohen Schmelztemperatur und der Einwirkung des Borax auf Silikate nur Gefäße aus schwer schmelzbaren Metallen angewandt werden können. Kohletiegel, die noch in Betracht kommen konnten, mußten aber hier ausgeschlossen werden, um die Verunreinigung des Bors durch Kohlenstoff möglichst zu vermeiden. So blieb nichts anders übrig, als ein Schmelzgefäss nach Art des von Muthmann-Hofer-Weiss[1]) beschriebenen, sogenannten Wechselstromofen anzuwenden, in welchem die elektrische Heizung durch besondere Widerstandsstäbchen mit Wechselstrom bewerkstelligt wird.

Dieses neue Schmelzgefäss ist ein wannenförmiger, doppelwandiger Kupferofen von elliptischem Querschnitt, dessen vertikale Seiten ein wenig zu einander geneigt sind. Er enthält an jeder Schmalseite eine Oeffnung zur Aufnahme der für die Zuleitung des Wechselstroms bestimmten Elektroden, während die Gleichstromelektroden von oben in das Gefäss eingeführt und mittelst einer Triebvorrichtung in ihrer Höhe über dem Wechselstromkreis genauer eingestellt werden können. Die Abmessungen des Gefäßes sind folgende:

Längsachse 9,8 cm, Querachse 6,8 cm seines ob. Querschnittes.
„ 8,3 „ „ 5,5 „ „ unteren „ .
Höhe des Gefäßes 5,5 cm, Durchmesser für die Zuführung für die Wechelstromelektroden 2,5 cm.

Für die Zuleitung des Wechselstromes wurden anfangs

[1]) Liebigs Annalen 320, S. 231--69 Muthmann-Hofer-Weiss.

zwei Kohlenelektroden benützt. Da dieselben aber durch die hohe Stromstärke, welche zur Heizung erforderlich war, zu stark erwärmt wurden, so ersetzte ich sie später durch gleich große Graphitstäbe, deren Durchmesser 2 cm betrug. Zwischen ihre Enden wurde ein Kohlenstäbchen von 7,5 cm Länge als Widerstandsstäbchen eingefügt. Die Elektroden waren hierzu in der Richtung ihrer Achsen ungefähr einen halben Centimeter tief mit einem Bohrer von 7 mm Durchmesser angebohrt, so daß das Kohlenstäbchen, dessen Durchmesser 6 mm betrug, in die gebohrten Löcher hereinpaßte. Das Widerstandsstäbchen wurde des besseren Kontaktes wegen nicht einfach zwischen die Elektroden geklemmt, sondern mit einem Kitt aus Zuckersyrup und Kohlepulver befestigt. Der zum Heizen dienende Wechselstrom wurde stets von so hoher Stromstärke gewählt, dass das dünne Stäbchen in Weissglut versetzt wurde.

Bei der ersten Elektrolyse, die ich in dieser Anordnung vornahm, führte ich von oben in die Mitte des Gefäßes die stabförmige, selbst dargestellte Kohlenanode, die 20% Borax enthielt, ein. Die Kathode bildete ein Eisenstab, der zu einer Elipse zusammengebogen und horizontal liegend um die Anode angordnet war. Seine Länge war 15 cm, der Querschnitt 0,6 cm, daher die Oberfläche 28,58 qcm. So befanden sich Anode und Kathode des Elektrolysierstromes über der Heizvorrichtung, ohne sie dabei zu berühren. Zur Herstellung der Schmelze wurde das Gefäss wieder mit entwässertem, fein pulverisierten Borax gefüllt, der durch einen Wechselstrom von 70 Amp. während ungefähr 1½ Stunden eingeschmolzen wurde. Hierbei ist darauf zu achten, dass keine kompakte Decke ungeschmolzenen Materials den im Einschmelzen begriffenen Borax bedeckt. Trotz allen vorherigen Schmelzens und Trocknens enthält nämlich der Borax immer noch etwas Wasser, das durch die Einwirkung des Stromes in Form von Knallgas entweicht und die Decke von der Schmelze abhebt. Am vorteilhaftesten ist es, wenn man den Tiegel zuerst nur soweit füllt, dass das Glühstäbchen vollständig bedeckt ist, und dann in

dem Maße wie der Borax schmilzt weiteres Material in kleinen Portionen allmählich einträgt.

Die Elektrolyse führte ich mit 10—15 Amp. Gleichstrom bei einer Badspannung von 8 Volt durch. Bei dieser Anordnung blieb zum erstenmal die Stromstärke konstant, so dass die obige Angabe von 10—15 Amp. nicht wie früher bedeutet, dass die Stromstärke zwischen diesen Grenzen permanent schwankte, sondern dass ich innerhalb dieser Grenzen durch einen Widerstand die Stromstärken verschieden einregulierte. Die mittlere Stromdichte an der Kathode betrug 0,45 Amp. gegenüber 6,5 Amp. pro qcm in dem vorigen Apparat. Infolge dieser kleinen Stromdichte gestaltete sich der Verlauf der Elektrolyse sehr günstig. Vorteilhaft war es die Wasserkühlung des Tiegels und die Heizvorrichtung gegen einander so einzuregulieren, dass der Elektrolyt zwar flüssig und genügend leitend, aber nicht besonders heiss gehalten wurde. An der Anode fand eine stete, gleichmäßige Gasentwicklung statt. Während des Versuches verbrannte das Widerstandsstäbchen allmählich, wodurch sich der Kontakt zwischen ihm und den Elektroden verschlechterte und sich bei Temperatur des Stäbchens wie die der Schmelze so stark verringerte, dass nach ca. 2 Stunden die Elektrolyse abgebrochen werden mußte.

Beim Zerschlagen der Schmelze fand ich an der Kathode reichliche Borabscheidung. Das Schmelzgut wurde zerkleinert und mit Wasser und verdünnter Salzsäure die löslichen Bestandteile entfernt. Zurück blieb Bor als grauschwarzes, abfärbendes Pulver, das auch Kohlenstoff, herrührend von der Widerstandsheizung und der Anode, enthielt. Die Analyse ergab 25,04% Bor.

Auf Grund dieses günstigen Verlaufes der Elektrolyse wurden weitere in ähnlicher Anordnung ausgeführt, um die Borabscheidung zu verbessern. Hierbei gab ich der Kohleanode eine flache, parallelepipedische Form, die sich der elliptischen Kathode besser anpaßte, so dass die einzelnen Punkte der Kathode annähernd gleich weit von der Anode entfernt waren und daher nahezu gleiche Stromdichten be-

sassen. Als positiven Pol verwandte ich jetzt wieder eine gewöhnliche Kohlenelektrode, die ich, wie schon oben beschrieben, bei Siedehitze mit konzentrierter Boraxlösung getränkt und nachher bei 250° getrocknet hatte. Diese Anode benetzte bei der jetzigen Anordnung und Stromdichte ebenso gut als die mit Borox gemischte Elektrode, deren Darstellung ziemlich schwierig und zeitraubend war. Die Stromstärke liess sich ohne Nachteil auf 16 Amp. steigern, so dass ich mit einer Dichte von $D_k = 0{,}55$ Amp. pro qcm arbeitete. Nach dem Zerschlagen der Schmelze sonderte ich durch Herauslesen die die Kathode umgebenden von den übrigen Teilen der Schmelze und verarbeitete beide Präparate getrennt. In beiden Produkten, die noch Kohlenstoff enthielten, bestimmte ich nach früher angegebener Methode den Kohlenstoffgehalt. Ich fand in dem Bor, das aus der Kathodengegend stammte, 2,98% Kohlenstoff, in dem Produkt aus der übrigen Schmelze dagegen 15,26% Kohlenstoff. Diese Resultate bestätigten die Vermutung, dass der meiste Kohlenstoff sich in dem Teil der Schmelze befand der die Anode umgab. Aus den Analysen folgerte ich weiterhin, dass man durch Auslesen der Umgebung der Kathode aus der zerschlagenen Schmelze den Borgehalt wohl steigern, dass man aber schwerlich kohlenstofffreies Bor erhalten könnte.

Da eine Trennungsmethode von Kohlenstoff und Bor kaum aufzufinden sein wird und ich andernseits möglichst reines Bor erhalten wollte, ging nun mein Bestreben dahin, den Kohlenstoff und somit auch die Kohlenelektrode zu eliminieren. Ich nahm daher die nächste Schmelze nicht in dem Kupfertiegel, sondern in einem Platintiegel vor. Dieser diente gleichzeitig als Anode, während die Kathode aus einem zylindrisch aufgerollten Platinblech bestand. Der Borax wurde vermittelst eines Gebläses eingeschmolzen. Bereits nach sehr kurzer Elektrylisierzeit ca. 5 Min., war die Kathode zur reichlichen Hälfte abgeschmolzen und auf den Boden des Tiegels herabgetropft, was ich nach Beendigung der Schmelze beim Reinigen des Tiegels beobachtete.

Dieser Vorgang war vorauszusehen, da Bor sich mit Platin zu einer leicht schmelzbaren Legierung vereinigt. Auch Moissan[1]) hat schon diese Beobachtung gemacht, er führt sie aber auf die Bildung einer Platinnatriumlegierung zurück.

Ich ersetzte daher die Platinkathode durch einen Eisenstab und wiederholte den Versuch sonst in gleicher Weise. Die Elektrolyse geschah mit 1,8 Amp. bei 6,2 Volt Badspannung. Die Eisenkathode hatte eine Oberfläche von 4,08 qcm, die Stromdichte betrug also $D_k = 0{,}45$ Amp. Während der Elektrolyse sonderte sich rings um die Kathode eine sehr zähe Masse ab, die beim Herausziehen der Kathode in Form eines Klumpens daran haftete. Man kann dies wohl dadurch erklären, dass durch die kathodischen Prozesse Substanzen entstehen, die höher schmelzen als der Borax. Es ist bemerkenswert, dass diese Substanzen wieder verschwinden, wenn man Borsäure zusetzt. Daraus könnte man folgern, dass an der Kathode ein natriumreicher Körper entsteht, der durch Borsäure wieder in den ursprünglichen Borax übergeführt wird. Die Elektrolyse mußte nach vier Stunden abgebrochen werden, da der Platintiegel undicht geworden war. Das erhaltene Schmelzgut verarbeitete ich in bekannter Weise und gewann so ein Borpräparat das natürlich keinen Kohlenstoff enthielt. Die Analyse ergab 64,41% Bor, 2,73% Eisen, 2,61% Kieselsäure. Diese letztere kam aus den Gefäßen, in denen die alkalische Schmelze gelöst worden war.

Der Defekt des Platintiegels, den er während der Elektrolyse erhielt, wurde dadurch hervorgerufen, daß die beim ersten Versuche herabgetropfte Borplatinlegierung während der zweiten Elektrolyse wieder geschmolzen wurde und dann noch Platin aus dem Tiegel aufnahm. Da der Platintiegel somit sicherlich nicht infolge eines anodischen Angriffs, etwa durch Einwirkung der Borsäurereste undicht wurde, dürfte dieses Metall ohne Schaden als Anode verwendet werden. Hampe hatte übrigens ebenfalls einen Platinstab benützt, teilt aber nicht mit, daß dieser ange-

[1]) C. R. 114, S. 392—97 H. Moissan.

griffen worden wäre. Platin dürfte das einzige Metall sein, welches sich als Anode bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax verwenden läßt, denn der nächste Versuch, durch den ich das Verhalten einer Nickelanode untersuchte, zeigte, dass auch diese vom Elektrolyten gelöst wurde. Sie wurde zwar nicht so schnell gelöst wie die früher beschriebene Eisenanode, doch immerhin war der Angriff sehr bedeudend.

Da somit vollkommen kohlenstofffreies Bor nur bei Anwendung eines Platingefäßes zu erhalten ist, richtete ich nun meine Versuche darauf hin, kohlenstoffarmes Bor zu gewinnen. Ich kehrte also wieder zu dem wannenförmigen Schmelzgefäss von Muthmann-Hofer-Weiss zurück, bei dem abermals zwei Graphitelektroden, zwischen denen ein Kohlenstift von 6 mm Durchmesser und 8,5 cm Länge eingekittet worden war, als Heizvorrichtung dienten. Als Anoden verwandte ich zwei mit Borax getränkte Kohlenplatten, deren Abmessungen 4,5×6,0×0,5 cm betrugen. Sie waren parallel zu einander durch Messingklemmen an einem stimmgabelförmigen Eisenstück befestigt, das an einer Schraubenwinde hing. Mit dieser wurden sie möglichst tief in das Schmelzgefäss eingesenkt, ohne dass hierbei eine Berührung mit dem Wechselstromkreis herbeigeführt wurde. In die Mitte, parallel dieser beiden Anoden, montierte ich ein Eisenblech als Kathode, das derart mit einer zweiten Winde verbunden war, dass es durch gleichdimensionierte, andere Eisenbleche während der Elektrolyse ersetzt werden konnte. Diese Anordnung hatte den großen Vorteil, dass Kathoden, die mit einer dichten Schicht von Bor überzogen waren und nur noch schlecht leiteten, entfernt werden konnten.

Hierdurch wurde sowohl die Ausbeute an Bor, als auch die Aussichten, möglichst kohlenstoffarmes Bor zu erhalten, bedeutend gesteigert, denn es brauchte nun nicht mehr das ganze, kohlenstoffreiche Schmelzgut auf Bor verarbeitet werden, sondern nur die mit den Kathoden aus den flüssigen Elektrolyten herausgezogenen Massen. Außerdem gewährte

diese Form der Elektroden den Vorteil einer großen Kathodenfläche und einer gleichmäßigen Verteilung der Stromlinien.

Als Elektrolyt dienten wieder 300 gr. Borax, der zur Entfernung seines Wassers geschmolzen, pulverisiert und erneut getrocknet worden war. Der Heizstrom betrug 60 Amp., während die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 18 Amp. bei 7 Volt durchgeführt wurde. Die eintauchende Oberfläche der Kathode war 24 qcm groß, die Stromdichte betrug daher $D_k = 0{,}75$ Amp. Zum Einschmelzen des Boraxpulvers waren nahezu $1^1/_2$ Stunden nötig, die Elektrolyse selbst konnte ca. 40 Min. lang durchgeführt werden, denn nach dieser Zeit war das Heizstäbchen so angegriffen, daß es keinen guten Kontakt mit den Graphitelektroden mehr hatte.

Beim Zerschlagen der erkalteten Schmelze konnte ich wie bei allen früheren Elektrolysen bemerken, dass die glasartige, harte Masse in der Kathodengegend weniger hart aber brüchiger war. Diese Eigenschaft trat um so deutlicher hervor, je länger elektrolysiert wurde. Von den ausgewechselten Kathoden, deren jede mit einer dichten Schicht von Bor überzogen war, wurde dieses auf dem Amboß ababgeschlagen und in bekannter Weise verarbeitet. Das noch an dem Eisenblech sitzende Bor wurde durch angesäuertes Wasser abgespült und mit der Hauptmenge vereinigt. Die Analyse des erhaltenen Borpräparates ergab einen Gehalt von 59,00% Bor.

Eine ungünstige Eigenschaft dieser schmelzelektolytischen Bordarstellung war die, dass man infolge der kurzen Elektrolysierzeit nur geringe Mengen von Bor erhielt. Eine Steigerung der Lebensdauer des Kohlenstäbchens in dieser oxydierenden, alkalischen Schmelze war unmöglich, auch konnte das verbrannte Stäbchen während der Elektrolyse nicht durch ein neues ersetzt werden. Um länger elektrolysieren zu können mußte also ein Mittel gefunden werden, das die Heizung der Schmelze beliebig lange vorzunehmen gestattete.

Man konnte daran denken, nach dem Abbrennen des Kohlenstäbchens die Schmelze direkt durch einen Wechsel-

strom entsprechender Spannung weiter zu heizen. Dies erwies sich aber als unmöglich, da der Wechselstrom wegen der großen Entfernung der Elektroden in der Schmelze seinen Weg nur durch einen Teil derselben und dann durch die an dem Eisenbügel befestigten Anoden nahm, deren Entfernung von dem Wechselstromelektroden äußerst gering war. Eine Abänderung in der Stellung der Elektroden ist wegen des zur Verfügung stehenden Raumes undurchführbar. Ein anderes Material als Kohle, das man zur Widerstandsheizung verwenden könnte, gibt es bei dem oxydierenden, alkalischen und löslichen Charakter der Schmelze auch nicht.

Eine Möglickeit die Aufgabe zu lösen, bestand vielleicht darin, den Widerstand der Schmelze zu erhöhen, so dass der elektrysierende Gleichstrom, ohne daß er über das zulässige Mass verstärkt wurde, schon eine genügend hohe Temperatur erzeugen konnte, um die Schmelze flüssig zu erhalten. Um darüber Anhaltspunkte zu gewinnen, versuchte ich zunächst die Elektrolyse eines anderen geschmolzenen borsauren Salzes, nämlich des Calciumborates, welches nach den Angaben der Mandelbaum'schen Dissertation[1]) hergestellt und dann bei 250° getrocknet worden war.

Die Elektrolysen führte ich in dem bei den Vorversuchen beschriebenen, trichterförmigen Ofen aus. Die Kathode wurde durch einen von unten eingeführten Eisenstab gebildet, während die Anode, eine gewöhnliche Kohlenelektrode, von oben in das Gafäß hineinragte. Zum Einschmelzen des Calciumborates wurde zwischen beide Elektroden ein Widerstandsstäbchen eingeklemmt, das ich entfernte, als ich einen guten Schmelzfuss erhalten hatte. Die Elektrolyse bewerkstelligte ich mit 50 Amp. bei einer Badspannung von 38 Volt. Hierbei waren die Elektroden nur ca $^1/_2$ cm von einander entfernt, da sonst kein genügend starker Strom durch die Schmelze ging. Die Elektrolyse

[1]) R. Mandelbaum, Dissertation, Tech. Hochschule München „Über Calciumborat und die Bestimmung der Borsäure"; Zeitschr. für anorg. Chem. 62,364—69. 17. VI. 1909.

verlief ruhig und normal, dem äußern Anschein nach befriedigend. Die entweichenden Gase verbrannten teilweise mit grüner Flammenfärbung. Nach dem Zerschlagen des erkalteten Schmelzgutes konnte ich an der Kathode eine Abscheidung von Bor feststellen, die allerdings trotz der großen Stromstärke nur gering war. Infolge der hohen Schmelztemperatur des Calciumborates und der geringen Entfernung der Elektroden verbrannte nämlich ein Teil des abgeschiedenen Bors wieder, was die grüne Flammenfärbung der entweichenden Gase bewies. Also selbst bei einem Energieaufwand von 1,9 K. W. war das Resultat unbefriedigend. Somit konnte geschmolzenes Calciumborat als Elektrolyt für eine Bordarstellung nicht in Frage kommen, doch hatte es bei diesem Versuche Eigenschaften gezeigt, die es als Zuschlag zu einer Boraxschmelze geeignet erscheinen ließen.

Beim Zerschlagen des Schmelzgutes machte ich noch eine andere Beobachtung: Ich fand nämlich in der Kathodengegend im Gegensatz zu früher graue krystallinische Massen. Zu ihrer Untersuchung isolierte ich sie aus der Schmelze und behandelte sie so lange mit Wasser und Salzsäure bis im Filtrat weder Calcium noch Borsäure mehr nachgewiesen werden konnten. Die Lösung des Rückstandes in Salpetersäure, welche kräftige Borsäurereaktion zeigte, wurde zur Trockne verdampft und auf vorhandene Metalle geprüft. Es ließ sich konstatieren, daß Eisen nicht, wohl aber Calcium vorhanden war. Demnach scheint sich während der Elektrolyse neben Bor auch Calciumborid gebildet zu haben.

Bei den weiteren Versuchen verwendete ich das Calciumborat nicht mehr allein, sondern nur als Zusatz zu Boraxschmelzen, in der Annahme, dass dadurch der Widerstand vergrößert und die Elektrolyse allein mit Gleichstrom ausgeführt werden konnte. Die erste Mischung bestand aus 210 gr. Borax und 90 gr. Calciumborat, enthielt also 30% des letzteren. Die Elektrolyse wurde wieder in dem wannenförmigen Kupfergefäss ausgeführt.[1]) Zum Einschmelzen benützte ich eine doppelte Widerstandsheizung, nämlich ein

[1]) Vergleiche Figur S. 57.

mit Wechselstrom und zwei mit Gleichstrom geheizte Glühstäbchen. Dies geschah in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes des Calciumborates und der langen Zeit, die ich früher zum Einschmelzen der 300 gr. Borax benötigt hatte. Die Heizvorrichtung für den Wechselstrom war in gleicher Weise wie früher angeordnet. Unter diesen Wechselstromwiderstandsstäbchen d. h. auf dem Boden dieses Gefäßes, brachte ich eine eiserne Tischelektrode von elliptischer Gestalt an, die sich dem Boden des Gefäßes anpaßte, von diesem aber mit Asbestpappe isoliert war. Die Tischelektrode verwandte ich als zweite Gleichstromkathode, während die erste ein wie oben beschriebenes, auswechselbares Eisenblech bildete. Ueber dem Widerstandsstäbchen, parallel der ersten Eisenblechkathode, brachte ich zwei gewöhnliche, ungetränkte Kohlenplatten an, die wieder durch Klemmen an einem gabelförmigen Eisenstück in einer Winde hingen. An ihren unteren Enden waren sie so ausgesägt und abgefeilt, dass sie in Fortsätze von 4 mm Durchmesser und 2,3 cm Länge ausliefen, welche auf der Tischelektrode, ohne dabei den Wechselstromkreis zu berühren, aufgesetzt wurden. Dies wurde dadurch ermöglicht, dass die Fortsätze sich nicht in der Mitte, sondern etwa in dem Teilpunkt ein Viertel beziehentlich drei Viertel der Breite jeder Kohle befanden. Diese Fortsätze dienten als zwei Gleichstromheizstäbchen.

Das Schmelzgut wurde verflüssigt mit 55 Amp. Wechselstrom und 90 Amp. Gleichstrom. Die erste Eisenblechkathode wurde gleichzeitig mit den andern Strömen eingeschaltet, dass Elektrolyse stattfand, sobald das Gemisch geschmolzen war. Die mittlere Stromstärke des Elektrolysierstroms war 30 Amp, während die Potentialdifferenz der Elektroden 18 Volt betrug. Die Gleichstromwiderstandsstäbchen brannten natürlich früher ab, da sie dünner und außerdem viel mehr belastet waren als das Stäbchen, welches der Wechselstrom erwärmte. Mit ihrem Durchbrennen fand eine zweite Gleichstromelektrolyse statt mit durchschnittlich 51 Amp. bei 18 Volt. Die Kathode dieses

Stromkreises II war natürlich die eiserne Tischelektrode. Die Ueberreste der Gleichstromheizstäbchen verbrannten während der Elektrolyse vollständig, dass beim Zerschlagen der erkalteten Schmelze sich nichts von ihnen mehr vorfand. Nachdem das Wechselstromstäbchen durch seinen Abbrand schlechten Kontakt und geringe Stromstärke aufwies, wurde dieser Stromkreis ausgeschaltet, das Stäbchen vollkommen zerbrochen und seine Teile entfernt.

Da die Oberfläche der Kathode 120 qcm, der Kathode II 25 qcm gross war, herrschte im Stromkreis I eine Dichte von 1,5 Amp., im Kreis II 2,0 Amp. pro qcm. Die erstere konnte ich leider nicht höher nehmen, da mein Widerstand sonst überlastet wurde, obwohl die Temperatur der Schmelze verhältnißmäßig gering war, fand während der Elektrolyse eine sehr starke Gasentwicklung statt. Der Gehalt an Calciumborat war demnach noch zu gering. Während der Elektrolyse stieg der Schmelzpunkt, so dass eine Steigerung der Stromenergie erwünscht war. Im Interesse des Widerstandes konnte ich dies im Stromkreis I nicht vornehmen, wohl aber in II. Die Folge hiervon war, dass die oberen Schichten der Schmelze zähflüssig wurden, während die unteren dünnflüssig blieben, so dass hier die Elektrolyse weiter ging. Mit der Zeit trat an der Oberfläche natürlich Blasenbildung auf, welche die Fortführung der Elektrolyse verhinderte. Im Stromkreis I wirkte der Strom 45, in II 25 Minuten.

Mit derselben Apparatur nahm ich nun eine zweite Schmelze vor, doch mit leistungsfähigeren Widerständen und einem Wechselstromstäbchen von 7 mm Durchmesser. Als Schmelzgut verwandte ich eine Mischung von Borax und Calciumborat zu gleichen Teilen, um den Widerstand noch zu erhöhen. Ich schmolz mit ca. 60 Amp. Wechselstrom und mit 85 Amp. Gleichstrom ein. Nachdem der Elektrolyt flüssig geworden war, trat in dem Stromkreis I eine Stromstärke von 43 Amp. auf, welche die Elektrolyse bewirkte. Nach Abbrand der Gleichstromheizstäbchen fand im Stromkreis II mit 40 Amp. Elektrolyse statt, wobei die

Spannung 26 Volt betrug. Es herrschte also an Kathode I eine Dichte von 1,8, an Kathode II von 1,6 Amp. pro qcm. Im Stromkreis I wirkte der Strom 55, in II 33 Min.

Nach dieser Zeit mußte die Elektrolyse abgebrochen werden, da die Schmelze verspritzt wurde und ein unbeabsichtigter Kontakt zwischen der Tischelektrode und dem Elektrolysiergefäss auftrat. Dieser Kontakt hätte zwar der Elektrolyse nichts geschadet, doch war Gefahr, dass vom Gefäss zu den Kohleanoden Lichtbögen entstanden, welche die Kupferwandung des Gefäßes schmelzen konnten, so daß Kühlwasser in den glühend flüssigen Elektrolyten eindringen konnte. Beim Zerschlagen des erkalteten Schmelzgutes fand ich an den Kathoden wieder Bor vor, doch sah dieses Mal die Kathodengegend anders als bei einer reinen Boraxschmelze aus. Während sie sonst den typischen Eindruck eines zerschlagenen Glasfußes machte, umgaben jetzt die Kathoden hellgraue, prismatische Krystalle, die an der Luft beständig waren. Der Ueberzug von Bor auf der Kathode war im Vergleich zu früher sehr dünn, doch entwickelte er früher an feuchter Luft Gase, was sich durch einen geringen Gehalt von Natrium erklären läßt.

Das Schmelzgut behandelte ich mit Wasser und verdünnter Salzsäure so lange, bis der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Methylalkohol übergossen keine Borreaktion mehr gab. Diesen Rückstand löste ich in Salpetersäure, untersuchte einen Teil der erhaltenen Lösung auf Bor, den anderen auf Eisen und Calcium. Es ergab sich die Anwesenheit grosser Mengen von Calcium und Bor, während von Eisen nur wenig vorhanden war. Demnach dürfte der Rückstand neben Bor noch Calciumborid enthalten haben.

Eine Beobachtung, die ich bei einigen Schmelzelektrolysen gemacht habe, möchte ich nicht unerwähnt lassen: Es scheint nämlich bei sehr hohen Stromdichten das Bor sich mit den vorhandenen Metallen unter Bildung von Boriden zu vereinigen.

Aus diesen letzten Versuchen ging hervor, dass der Zusatz von Calciumborat zu Borax, selbst wenn er 50%

beträgt, nicht geeignet ist, die Elektrolyse ohne Heizvorrichtung allein durch Gleichstrom in gutem Gange zu erhalten. Ausserdem sprach auch das Auftreten von Calciumborid, welches nur schwer von dem zu gewinnenden Bor zu trennen ist, nicht für die Verwendung dieses Salzes.

Das Ergebnis all der beschriebenen, elektrolytischen Schmelzversuche ist das, dass man aus reinem Borax mit Wechselstromheizung und auswechselbaren Kathoden bei geringer Stromdichte (0.45—0.80 Amp. pro qcm) ein kohlenstoffarmes Bor erhalten kann. Nur sind die Mengen verhältnismässig gering, da das Widerstandsstäbchen nur za. 2 Stunden aushält. Das Calciumborat hatte leider die erwartete Verbesserung der Ausbeute nicht bewirken können, da seine Leitfähigkeit immer noch zu gross war. Es lag deshalb nahe, wieder die Versuche mit einem Gemisch von Borax und Borsäure aufzunehmen, deren Leitfähigkeit wesentlich geringer war, als die des Borax. Während zu früheren Schmelzen ein Gemisch von 64% Borsäure und 36% Borax gedient hatte, verwandte ich nun ein solches aus 20% Borsäure und 80% Borax Die schwer zu entwässernde Borsäure kam demnach bei dieser Mischung nur zu einem geringen Prozentsatz zur Verwendung.

Die Apparatur war dieselbe wie bei der letzten Elektrolyse. Das Gemisch von 240 gr Borax und 60 gr Borsäure, die beide zuvor geschmolzen, pulverisiert und bei 250° in Thermostaten getrocknet worden waren, wurde mit Hilfe der Wechselstrom- und Gleichstromheizung während 50 Minuten mit 61 Amp. Wechselstrom und 92 Amp. Gleichstrom eingeschmolzen. Die für den Gleichstrom benutzten Widerstandsstäbchen waren schon nach 15 Minuten durchgebrannt, während der Wechselstrom nach 40 Minuten ausgeschaltet wurde. Die Fragmente der Widerstandsstäbchen wurden aus der Schmelze entfernt, um etwaige Kurzschlüsse zu vermeiden. Die Tischelektrode hatte während 30 Minuten als Kathode fungiert, wobei eine Stromdichte von 0,85 Amp. pro qcm herrschte.

Nachdem die Heizvorrichtung und auch der Gleichstrom

II ausgeschaltet worden war, elektrolysierte ich noch ¾ Stunden nur mit Gleichstrom I, ohne dass dabei die Schmelze kälter oder irgendwie ungeeigneter für die Elektrolyse geworden wäre. Verspritzen des Elektrolyten oder andere ungünstige Erscheinungen traten auch nicht dabei auf. Es liess sich also unter den beschriebenen Verhältnissen die Elektrolyse nur durch den Elektrolysierstrom weiter führen und dadurch die Ausbeute an Bor beträchtlich steigern.

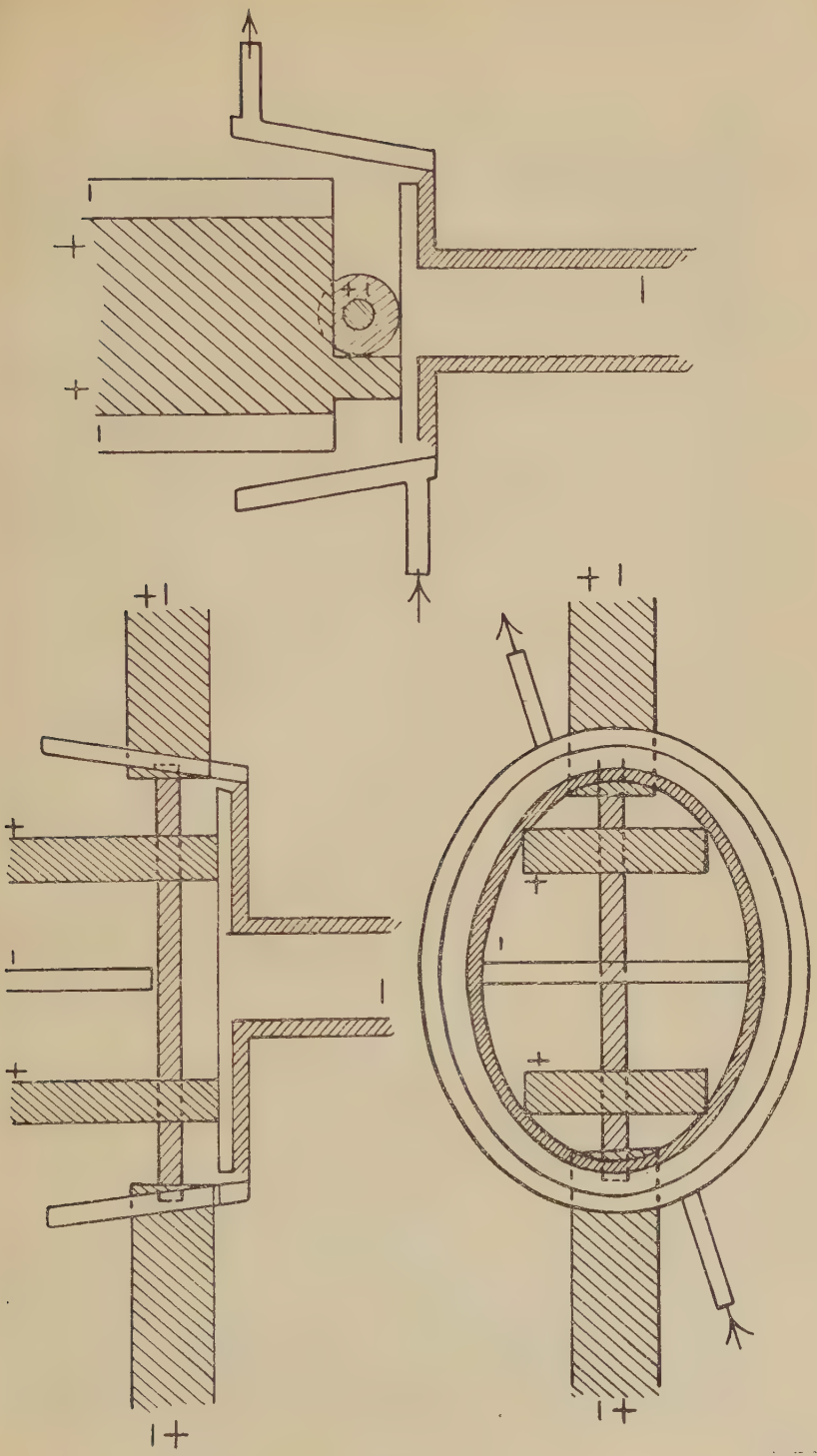
Ich verwandte während der Elektrolyse, abgesehen von der Tischkathode, vier Kathoden nacheinander, an denen Stromdichten von 1,3—1,6 Amp. pro qcm herrschten. Am Volt- und Ampèremeter konnte ich die Ausscheidung des nichtleitenden Bors gut verfolgen, denn mit seiner Bildung wuchs die Klemmspannung und fiel die Stromstärke. War die Schichte auf der Kathode zu dick geworden, so trat ein knackendes Geräusch auf, das mir das Zeichen für die Auswechslung der Kathoden gab. Nahm ich letztere in diesem Augenblicke nicht vor, so wurde das Knallen intensiever und häufiger, bis schliesslich der Elektrolyt herausgespritzt wurde.

Der Zusatz von Borsäure hat also die gewünschte Wirkung gehabt, ein ungünstiger Einfluss ihres Wassergehaltes ist bei der Anwendung von nur 20% derselben nicht aufgetreten. Vollkommne Benetzung trat bei diesem Versuche aber nicht ein, denn es liess sich konstatieren, dass beim Stromübergang von dem gewöhnlichen Kohleanoden zum Elektrolyten sich kleine Lichtbögen bildeten. Sie waren mit blossem Auge überhaupt nicht sichtbar, erst bei Anwendung einer tiefschwarz gefärbten Brille. Ausserdem sprangen sie kontinuierlich über, so dass sie kein Schwanken der Stromstärken verursachten. Ihr Auftreten war im Gegenteil nur günstig, denn sie wirkten erwärmend auf den Elektrolyten ein. Ein Grund sie zu vermeiden lag also nicht vor.

Die an den erkalteten Kathoden haftenden Überzüge wurden in bekannter Weise wieder auf Bor verarbeitet. Das Zerschlagen des erkalteten Schmelzgutes brachte keine neue Beobachtung.

Nach dem günstigen Resultat dieses Versuches führte ich noch einen zweiten aus, um eine besonders genaue Beschreibung des Verlaufes dieser Elektrolyse geben zu können. Als Schmelzgefäss verwandte ich das wannenförmige, doppelwandige Kupfergefäss, dass die Elektroden für drei Stromkreise, für die Wechselstrom- und die Gleichstromheizvorrichtung und für den Eloktrolysierstrom I enthielt. Die Gleichstromheizvorrichtung bildete nach Abbrand der Widerstandsstäbchen wieder die Elektroden für den Elektrolysierstrom II. Die Einrichtungen des Apparates sind im Einzelnen aus umstehenden Abbildungen ersichtlich.

Die Abmessung des Gefässes wurde bereits auf Seite 42 angegeben. Die Wechselstromelektroden waren aus Graphit und hatten einen Durchmesser von 2 cm. Das in sie eingekittete Kohlenstäbchen war 9 cm lang und hatte einen Durchmesser von 5 mm. Als Kitt verwandte ich Kohlepulver, das mit Teer angerieben war. Für Stromkreis I und II waren die Anoden zwei gewöhnliche Kohleplatten von 4,5×10×0,6 cm. Ihre Fortsätze waren 2.3 cm lang und 4 mm dick und wurden auf die eiserne Tischkathode, die durch Asbestpappe isoliert auf dem Boden des Gefässes lag, aufgesetzt. Nach Abbrand dieser Widerstandsstäbchen war die Tischelektrode, die Kathode des Stromkreises II. Beim dritten Stromkreis trat der Gleichstrom I durch die gleichen Kohleanoden ein, ging durch die Schmelze und verliess das Gefäss an einer Eisenblechkathode. Diese letztere hing zwischen den Kohleplatten und konnte gegen kongruente Kathoden ausgewechselt werden und hatte eine Grösse von 3,3×5,0 cm. Das Schmelzgut bildeten 240 gr Borax und 60 gr Borsäure, welches mit 38 Amp. Wechselstrom und 78 Amp. Gleichstrom eingeschmolzen wurde. Die Heizströme wirkten 35 und 10 Minuten, wie aus der Tabelle auf Seite 58 ersichtlich ist.



Zeit	Wechselstrom	Gleichstrom II		Gleichstrom I		Auswechselzeiten der Kathoden	Durchschnittliche Stromstärke	Oberfläche der einzelnen Kathoden	Stromdichte jeder Kathode
	Amp.	Volt	Amp	Volt	Amp.				
12^{05}	38	10	80	65	—				
12^{10}	38	8	78	45	10	12^{10}	16	16	1
12^{15}	38	7	20	27	16	KI			
12^{20}	36	5	20	21	19				
12^{25}	36	4	20	20	19	12^{28}			
12^{30}	34	6	20	16	19		19,5	18	1,08
12^{35}	33	7	19	16	19	KII			
12^{40}	10	21	17	19	15				
12^{45}			Stromdichte	18	25	12^{48}			
12^{50}			0,77	23	28	KIII	25	18,5	1,35
12^{55}			Amp/cm²	24	22	12^{58}			
1^{00}				20	21				
1^{05}				20	21	KIV	25	19,0	1,32
1^{10}				20	24				
1^{15}				22	24				
1^{20}				25	22	1^{21} KV	24	16	1,50
1^{25}				20	24	1^{29}			
1^{30}				20	24	KVI	24	14	1,71
1^{35}				22	24				
1^{40}				25	22	1^{41}			
1^{45}				20	24	KVII	24	14	1,71
1^{50}				20	24				
1^{55}				25	22	1^{55}			
				Mittlere Stromdichte 1,35 Amp/cm²					

Die Tabelle zeigt die einzelnen Phasen der Elektrolyse, wie sie sich aller fünf Minuten beobachten liessen. In der Kolumne „Gleichstrom II“ verrät das plötzliche Fallen der Stromstärke den Abbrand des Gleichstromheizstäbchens,

so dass von 12 Uhr 15, in dem Stromkreis II Elektrolyse stattfand. 12 Uhr 40 wurde der Wechselstrom ausgeschaltet und damit die letzte Heizvorrichtung ausser Tätigkeit gesetzt. Während $^5/_4$ Stunden arbeitete ich dann nur noch mit dem Elektrolysierstrom I, ohne dass dadurch der Elektrolyt weder an Temperatur noch an seiner günstigen Konsistenz verlor. Im Stromkreis I wurden während der Elektrolyse nacheinander sieben Kathoden verwandt. Infolge der verschiedenen Grössen ihrer Oberflächen und der gleichstarken Stromquellen herrschten an ihnen ungleiche Stromdichten, die von 1,0—1,7 Amp. per qcm schwankten. Am günstigsten verlief die Elektrolyse bei der mittleren Stromdichte von 1,30—1,35 Amp. pro qcm, die ich für den benützten Elektrolyt als die geeignetste empfehle. An der Anode fand natürlich wieder Sauerstoff- beziehentlich Kohlenoxyd-Entwicklung statt, ebenso zeigten sich die bei der vorigen Elektrolyse beschriebenen kleinen Lichtbögen. Mit dem Auftreten des auch oben geschilderten Geräusches nahm ich die Auswechslung jeder Kathode vor. Die Tabelle zeigt sehr deutlich, wie während des Gebrauches einer Kathode allmählich die Klemmspannung oder der Widerstand der Elektrolyse oder die Ausscheidung des Bors wuchs und die Stromstärke sank. An der Tischkathode elektrolysierte der Gleichstrom II während 35 Minuten. Die Stromdichte hatte ich hier sehr niedrig, 0,77 Amp. pro qcm, gewählt, da ich die Kathode entsprechend dem Ort ihrer Montierung nicht auswechseln konnte und doch möglichst lange mit ihr elektrolysieren wollte. Auch bei ihr zeigt die Tabelle durch das allmähliche Wachsen der Spannung und das Sinken der Stromstärke die Borausscheidung an.

Die Kathoden hatten nach dem Erkalten einen dicken Überzug von Bor, bis zu 3 mm Dicke auf jeder Seite. Dieser wurde abgeschlagen, gesammelt und in gewohnter Weise auf Bor verarbeitet. Das resultierende Präparat enthielt kleine Partikelchen von metallischem Aussehen, weshalb ich es mit angesäuertem Wasser schlämmte. Die schwereren Teile ergaben bei der qualitativen Analyse das Vorhanden-

sein von Eisen und Bor; ich möchte sie deshalb als Eisenborid beziehentlich dessen Lösung in Eisen ansprechen.

Bei dem Schlämmen wie überhaupt bei jeder Reinigung des Bors ist übrigens darauf zu achten, dass sich Bor in reinem Wasser mit grünlich-brauner Farbe löst. Dies findet nicht mehr statt, sobald dem Wasser Spuren eines Elektrolyten zugesetzt werden.

Das erhaltene Bor war wie früher ein kastanienbraunes, abfärbendes Pulver, das unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung, Gefüge und Aggregate erkennen liess. Eine Entscheidung, ob das Bor amorph oder in Kristallen, die zu kugligen Aggregaten zusammengetreten waren, vorlag, war nicht möglich.

Die qualitative Analyse des lufttrocknen Bors ergab das Vorhandensein von Bor, Kohlenstoff, Wasser, Eisen und Kieselsäure; die quantitative, bei der die Bestimmung von Bor, Kohlenstoff und Wasser doppelt vorgenommen wurde erbrachte folgende Resultate:

60,96%	Bor	61,13%
14,21 „	Wasser	14,37 „
3,56 „	Kohlenstoff	3,47 „
6,19 „	Eisen	6,19 „
0,59 „	Kieselsäure	0,59 „
85,51%	.	85,75%

Demnach bleiben übrig für

14,19%	Sauerstoff	14,25%
100,00%	Summa	100,00%

Merkwürdig ist bei dieser Analyse der hohe Gehalt von Sauerstoff Versucht man aus den Beträgen von Sauerstoff und Bor die Formel einer etwaigen Verbindung aufzustellen, so kommt man auf die folgende: B_6O. Über diesen Körper bringt die Literatur die erste und einzige Veröffentlichung als Referat im C. B. 1911, II, 125, von Weintraub, im Original Journ. of Ind. and Engi. Chem. 3, 299—301 Mai.

Die Entscheidung, ob im gegebenen Fall gar nicht Bor, sondern Suboxyd vorliegt, bin ich ausserstande zu fällen;

sie dürfte vielmehr Gegenstand einer Reihe von Versuchen sein, die eigens zu diesem Zwecke angestellt werden müssten.

Für mein Thema steht vorläufig fest, dass ich in dem zuletzt beschriebenen Versuche eine schmelzelektrolytische Darstellung eines Körpers gefunden habe, dessen Reaktionen und Eigenschaften mit denen übereinstimmen, welche die Literatur für elementares Bor angiebt.